

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 1 1 日
Date of Application:

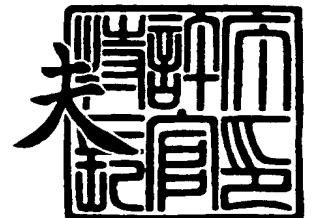
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 6 5 4 8 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 6 5 4 8 0]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 3 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 A000300981

【提出日】 平成15年 3月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/12

【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤の製造方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 井浜 三樹男

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 鈴木 毅

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100108855

【弁理士】

【氏名又は名称】 蔵田 昌俊

【選任した代理人】

【識別番号】 100075672

【弁理士】

【氏名又は名称】 峰 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100109830

【弁理士】

【氏名又は名称】 福原 淑弘

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800696

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ハロゲン化銀粒子表面上にカチオン性増感色素とアニオン性増感色素を用いて増感色素が多層吸着しているハロゲン化銀乳剤の製造方法において、該カチオン性増感色素が実質的に界面活性剤を含有しない水系分散物の形態で添加されたことを特徴とするハロゲン化銀乳剤の製造方法。

【請求項 2】 ハロゲン化銀粒子表面上にカチオン性増感色素とアニオン性増感色素を用いて増感色素が多層吸着しているハロゲン化銀乳剤の製造方法において、該カチオン性増感色素が実質的に有機溶媒を含有しない水系分散物の形態で添加されたことを特徴とするハロゲン化銀乳剤の製造方法。

【請求項 3】 ハロゲン化銀粒子表面上にカチオン性増感色素とアニオン性増感色素を用いて増感色素が多層吸着しているハロゲン化銀乳剤の製造方法において、該カチオン性増感色素が無機塩を含有する水系分散物の形態で添加されたことを特徴とするハロゲン化銀乳剤の製造方法。

【請求項 4】 前記のカチオン性増感色素の濃度が 1 質量%以上の水系分散物の形態で添加されたことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のハロゲン化銀乳剤の製造方法。

【請求項 5】 ハロゲン化銀粒子表面上にカチオン性増感色素とアニオン性増感色素を用いて増感色素が多層吸着しているハロゲン化銀乳剤の製造方法において、該カチオン性増感色素添加時のハロゲン化銀乳剤の銀量が 100 g/kg 以上および/またはゼラチン量が 90 g/kg 以下であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のハロゲン化銀乳剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料に用いるハロゲン化銀写真乳剤の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、カチオン性増感色素とアニオン性増感色素を用いて増感色素の多層吸着を行った高感度なハロゲン化銀写真乳剤を安定

に製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

高感度のハロゲン化銀写真感光材料を得るために増感色素を多層吸着させたハロゲン化銀乳剤を使用することが知られている（例えば、特許文献1、特許文献2参照。）。

【0003】

これらの増感色素を多層吸着させた乳剤においては、ハロゲン化銀粒子に直接吸着した1層目増感色素とこれらの上に形成される2層目色素との間の相互作用、さらには2層目色素とこれらの上に形成される3層目色素との間の相互作用が弱く、塗布する前の乳剤の溶解中等において色素が脱着してしまうという問題点を有している。この問題を解決するために、増感色素を、界面活性剤を用いた分散物もしくは、油滴分散物の形態で添加することが開示されている（例えば、特許文献3参照。）。しかしながら、この方法においても上記問題点は完全には解決されていない。

【0004】

【特許文献1】

特開平10-239789号公報

【特許文献2】

米国特許第6,143,486号明細書

【特許文献3】

特開2002-49113号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、カチオン性増感色素とアニオン性増感色素を用いた増感色素の多層吸着による高感度なハロゲン化銀写真乳剤を安定に製造できる方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、カチオン性増感色素とアニオン性増感色素を用いる増感色素の多層吸着においては、少量の界面活性剤や有機溶媒が増感色素の多層吸着の安定性を阻害することを明らかにした。さらに、カチオン性増感色素を界面活性剤および／または有機溶媒を含有しない水系分散物、とりわけ増感色素の濃度が1質量%以上の水系分散物の形態で添加することにより著しく多層吸着性能が向上し、高感度なハロゲン化銀写真乳剤を安定に製造することを見出し、本発明を完成した。すなわち、

上記目的は、下記(1)～(6)の手段によって達成された。

【0007】

(1) ハロゲン化銀粒子表面上にカチオン性増感色素とアニオン性増感色素を用いて増感色素が多層吸着しているハロゲン化銀乳剤の製造方法において、該カチオン性増感色素が実質的に界面活性剤を含有しない水系分散物の形態で添加されたことを特徴とするハロゲン化銀乳剤の製造方法。

【0008】

(2) ハロゲン化銀粒子表面上にカチオン性増感色素とアニオン性増感色素を用いて増感色素が多層吸着しているハロゲン化銀乳剤の製造方法において、該カチオン性増感色素が実質的に有機溶媒を含有しない水系分散物の形態で添加されたことを特徴とするハロゲン化銀乳剤の製造方法。

【0009】

(3) ハロゲン化銀粒子表面上にカチオン性増感色素とアニオン性増感色素を用いて増感色素が多層吸着しているハロゲン化銀乳剤の製造方法において、該カチオン性増感色素が無機塩を含有する水系分散物の形態で添加されたことを特徴とするハロゲン化銀乳剤の製造方法。

【0010】

(4) 前記のカチオン性増感色素の濃度が1重量%以上の水系分散物の形態で添加されたことを特徴とする上記(1)から(3)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀乳剤の製造方法。

【0011】

(5) カチオン性色素がシアニン色素であることを特徴とする上記(1)か

ら (4) のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀乳剤の製造方法。

【0012】

(6) ハロゲン化銀粒子表面上にカチオン性増感色素とアニオン性増感色素を用いて増感色素が多層吸着しているハロゲン化銀乳剤の製造方法において、該カチオン性増感色素添加時のハロゲン化銀乳剤の銀量が 100 g/k g 以上および/またはゼラチン量が 90 g/k g 以下であることを特徴とする上記 (1) から (5) のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀乳剤の製造方法。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下に本発明のハロゲン化銀写真乳剤の製造方法について説明する。

本発明においては、カチオン性増感色素とアニオン性増感色素を用いる。カチオン性増感色素とは対イオンを除いた色素発色団の全体の荷電がプラス電荷である増感色素であり、アニオン性増感色素とは対イオンを除いた色素発色団の全体の荷電がマイナス電荷である増感色素である。

【0014】

本発明においてハロゲン化銀粒子表面上に増感色素が多層吸着しているハロゲン化銀乳剤とは、ハロゲン化銀粒子表面に色素発色団が一層より多く吸着した乳剤を指し、該乳剤に添加される増感色素のうち、ハロゲン化銀粒子表面の色素占有面積が最も小さい色素によって到達する単位表面積あたりの飽和吸着量を一層飽和被覆量とし、この一層飽和被覆量に対して色素発色団の単位面積当たりの吸着量が多い状態をいう。また、吸着層数は一層飽和被覆量を基準とした時に単位粒子表面積あたりの色素発色団の吸着量を意味する。本発明においては、増感色素が多層吸着した乳剤とは、カチオン性増感色素とアニオン性増感色素との間の静電引力を利用してハロゲン化銀粒子表面上に色素発色団が一層より多く吸着した乳剤である。

【0015】

カチオン性増感色素とアニオン性増感色素の添加順序、添加量は任意に選択できるが、好ましくは 1 層目の増感色素はアニオン性増感色素が飽和被覆量の 60 % 以上、より好ましくは 70 % 以上占めている。

【0016】

色素占有面積は、遊離色素濃度と吸着色素量の関係を示す吸着等温線、および粒子表面積から求めることが出来る。吸着等温線は、例えばエー・ハーツ (A. Herz) 等の「アドソープション フロム アクエアス ソリューション (Adsorption from Aqueous Solution) アドバンシーズ イン ケミストリー シリーズ (Advances in Chemistry Series)」、No. 17、173頁 (1968年) などの記載を参考にして求めることが出来る。

【0017】

増感色素の乳剤粒子への吸着量は、色素を吸着させた乳剤を遠心分離器にかけて乳剤粒子と上澄みのゼラチン水溶液に分離し、上澄み液の分光吸収測定から未吸着色素濃度を求めて添加色素量から差し引くことで吸着色素量を求める方法と、沈殿した乳剤粒子を乾燥し、一定重量の沈殿をハロゲン化銀可溶剤と色素可溶剤に、例えばチオ硫酸ナトリウム水溶液とメタノールの混合液に溶解し、分光吸収測定することで吸着色素量を求める方法の2つの方法を用いることが出来る。複数種の増感色素を用いている場合には高速液体クロマトグラフィーなどの手法で個々の色素について吸着量を求めることも出来る。上澄み液中の色素量を定量することで色素吸着量を求める方法は、例えばダブリュー・ウエスト (W. West) 等の「ジャーナル オブ フィジカル ケミストリー (Journal of Physical Chemistry)」、第56巻、1054頁 (1952年) などの記載を参考にすることができる。しかし、色素添加量の多い条件では未吸着色素までも沈降することがあり、上澄み中の色素濃度を定量する方法では必ずしも正しい吸着量を得られないことがあった。一方沈降したハロゲン化銀粒子を溶解して色素吸着量を測定する方法であれば乳剤粒子の方が圧倒的に沈降速度が速いため粒子と沈降した色素は容易に分離でき、粒子に吸着した色素量だけを正確に測定できる。この方法が色素吸着量を求める方法として最も信頼性が高い。

【0018】

ハロゲン化銀粒子表面積の測定方法の一例としては、レプリカ法による透過電

子顕微鏡写真を撮影して、個々の粒子の形状とサイズを求め算出する方法がある。この場合、平板状粒子において厚みはレプリカの影（シャドー）の長さから算出する。透過型電子顕微鏡写真の撮影方法としては、例えば、日本電子顕微鏡学会関東支部編「電子顕微鏡試料技術集」誠分堂新光社（1970年）や、ピー・ビー・ヒルシュ（P. B. Hirsch）等の「エレクトロン マイクロスコプ オブ チン クリスタル（Electron Microscopy of Thin Crystals）」バターワース社（Butterworths）、ロンドン（1965年）を参考にすることができる。

【0019】

他の方法としては、例えばエイ・エム・クラギン（A. M. Kragin）等の「ジャーナル オブ フォトグラフィック サイエンス（The Journal of Photographic Science）」、第14巻、185頁（1966年）、ジェイ・エフ・パディ（J. F. Paddy）の「トランスアクションズ オブ ザ ファラデー ソサイエティ（Transactions of the Faraday Society）」、第60巻、1325頁（1964年）、エス・ボヤー（S. Boyer）等の「ジュナル デ シミフィジク エ デ フィジコシミ ビジヨロジク（Journal de Chimie Physique et de Physicochimie biologique）」、第63巻、1123頁（1963年）、ダブリュー・ウエスト（W. West）等の「ジャーナル オブ フィジカル ケミストリー（Journal of Physical Chemistry）」、第56巻、1054頁（1952年）、エイチ・ソーヴエニアー（H. Sauvenier）編集、イー・クライン（E. Klein）等の「サイエンティフィック フォトグラフィー（Scientific Photography）」、インターナショナル・コロキウム（International Colloquium）、リエージュ（Liege）、1959年、等の記載を参考にすることができる。

【0020】

色素占有面積は上記の方法で個々の場合について実験的に求められるが、通常

、用いられる増感色素の分子占有面積はほぼ 8 nm^2 付近であるので、簡易的にすべての色素について色素占有面積を 8 nm^2 としておおよその吸着層数を見積もることも出来る。

【0021】

ここで述べた発色団とは、理化学辞典（第四版、岩波書店、1987年）、985～986頁に記載されている分子の吸収帯の主な原因となる原子団を意味し、例えば $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{N}=\text{N}$ などの不飽和結合を持つ原子団など、いかなる原子団も可能である。

【0022】

例えば、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、スピロ化合物、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、インジゴ色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キナクリドン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、金属錯体色素が挙げられる。

【0023】

好ましくは、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素などのポリメチン発色団が挙げられる。さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素であり、特に好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素

、ロダシアニン色素であり、最も好ましくはシアニン色素である。

【0024】

これらの色素の詳細については、エフ・エム・ハーマー(F.M.Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1964年、デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズスペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁などに記載されている。好ましい色素の一般式としては、米国特許第5,994,051号明細書の32～36頁に記載の一般式、および米国特許第5,747,236号明細書の30～34頁に記載の一般式が挙げられる。また、好ましいシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素の一般式は、米国特許第5,340,694号明細書の21～22欄の(XI)、(XII)、(XIII)に示されているもの(ただし、n12、n15、n17、n18の数は限定せず、0以上の整数(好ましくは4以下))が挙げられる。

【0025】

ハロゲン化銀粒子への色素発色団の吸着は、好ましくは1.3層以上、さらに好ましくは1.5層以上、特に好ましくは1.7層以上である。なお、上限は特にないが、10層以下が好ましく、さらに好ましくは5層以下であり、特に好ましくは3層以下である。

【0026】

本発明にかかわるハロゲン化銀写真乳剤は、分光吸収極大波長が500nm以上の粒子の場合には光吸収強度が100以上、分光吸収極大波長が500nm未満の粒子の場合には光吸収強度が60以上のハロゲン化銀粒子を全ハロゲン化銀粒子投影面積の1/2以上含むことが好ましい。また、分光吸収極大波長が500nm以上の粒子の場合には、光吸収強度は好ましくは150以上、さらに好ましくは170以上、特に好ましくは200以上、であり、分光吸収極大波長が5

00nm未満の粒子の場合には、光吸収強度は好ましくは90以上、さらに好ましくは100以上、特に好ましくは120以上である。上限は特にないが、好ましくは2000以下、さらに好ましくは800以下、特に好ましくは400以下である。

【0027】

本発明において光吸収強度とは、単位粒子表面積あたりの増感色素による光吸収面積強度であり、粒子の単位表面積に入射する光量を I_0 、該表面で増感色素に吸収された光量を I としたときの光学濃度 $\text{Log} (I_0 / (I_0 - I))$ を波数(cm^{-1})に対して積分した値と定義する。積分範囲は 5000 cm^{-1} から 35000 cm^{-1} までである。

【0028】

光吸収強度を測定する方法の一例としては、顕微分光光度計を用いる方法を挙げることができる。顕微分光光度計は微小面積での測定ができる装置であり、一粒子の透過スペクトルおよび反射スペクトルの測定が可能である。両者の測定より吸収スペクトルを得ることができる。顕微分光法による一粒子の吸収スペクトル測定の詳細については、山下らの報告（日本写真学会、1996年度年次大会講演要旨集、15頁）を参照することができる。この吸収スペクトルから一粒子あたりの吸収強度が求められるが、粒子を透過する光は上部面と下部面の二面で吸収されるため、粒子表面の単位面積あたりの吸収強度は前述の方法で得られた一粒子あたりの吸収強度の $1/2$ として求めることができる。このとき、吸収スペクトルを積分する区間は光吸収強度の定義上は 5000 cm^{-1} から 35000 cm^{-1} であるが、実験上は増感色素による吸収のある区間の前後 500 cm^{-1} 程度を含む区間の積分で構わない。

【0029】

また、光吸収強度は増感色素の振動子強度と単位面積当たりの吸着分子数で一義的に決定される値であり、増感色素の振動子強度、色素吸着量および粒子表面積を求めれば光吸収強度に換算することが出来る。

【0030】

増感色素の振動子強度は、増感色素溶液の吸収面積強度（光学濃度 $\times \text{cm}^{-1}$ ）

に比例する値として実験的に求めることが出来るので、1 Mあたりの色素の吸収面積強度を A (光学濃度 $\times \text{cm}^{-1}$)、増感色素の吸着量を B (mol/mol Ag)、粒子表面積を C ($\text{m}^2/\text{mol Ag}$) とすれば、次の式により光吸収強度を誤差 10 % 程度の範囲で求めることが出来る。

$$0.156 \times A \times B / C$$

【0031】

この式から光吸収強度を算出しても、前述の定義に基づいて測定された光吸収強度 ($\text{Log} (I_0 / (I_0 - I))$) を波数 (cm^{-1}) に対して積分した値) と実質的に同じ値が得られる。

【0032】

本発明において、二層目以降の色素の分光吸収極大波長は一層目色素の分光吸収極大波長と同じか、より短波長であることが好ましく、両者の波長の間隔は好ましくは 0nm から 50nm、さらに好ましくは 0nm から 30nm、特に好ましくは 0nm から 20nm である。

【0033】

本発明において、一層目色素と二層目以降の色素の還元電位、及び酸化電位はいかなるものでも良いが、一層目色素の還元電位が二層目以降の色素の還元電位の値から 0.2 V を引いた値よりも、貴であることが好ましく、さらに好ましくは 0.1 V を引いた値よりも貴であり、特に好ましくは一層目色素の還元電位が二層目以降の色素の還元電位よりも貴であることである。

【0034】

還元電位、及び酸化電位の測定は、種々の方法が可能であるが、好ましくは、位相弁別式第二高調波交流ポーラログラフィーで行う場合であり、正確な値を求めることができる。なお、以上の位相弁別式第二高調波交流ポーラログラフィーによる電位の測定法は「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス (Journal of Imaging Science)」、第 30 巻、第 27 頁 (1986 年) に記載されている。

【0035】

また、二層目以降の色素は、ゼラチン乾膜中では発光性であることが好ましい

。発光性色素の種類としては色素レーザー用に使用される色素の骨格構造を持つものが好ましい。これらは例えば、前田三男、「レーザー研究」、第8巻、694頁、803頁、958頁（1980年）及び第9巻、85頁（1981年）、及びF. Sehaefer著、「Dye Lasers」、Springer（1973年）の中に整理されている。

【0036】

二層目色素部分のみの色素のゼラチン乾膜中での発光収率は、好ましくは0.05以上であり、より好ましくは、0.1以上であり、さらに好ましくは0.2以上であり、特に好ましくは0.5以上である。

【0037】

非平衡励起エネルギー移動機構で二層目以降の色素から一層目色素へのエネルギー伝達が起こる場合には、二層目色素部分のみのゼラチン乾膜中の励起寿命は長い方が好ましい。この場合には二層目色素部分の発光収率は高くても低くても構わない。二層目色素部分のみゼラチン乾膜中の蛍光寿命は、好ましくは10ps以上、より好ましくは40ps以上、さらに好ましくは160ps以上である。二層目以降の色素の蛍光寿命に特に上限はないが、好ましくは1ms以下である。

【0038】

二層目以降の色素の発光と一層目色素の吸収の重なりは大きいことが好ましい。二層目以降の色素の発光スペクトルを $L(\nu)$ 、一層目色素の吸収スペクトルを $a(\nu)$ としたとき、それらの積 $L(\nu) \cdot a(\nu)$ は好ましくは0.001以上であり、より好ましくは0.01以上であり、さらに好ましくは0.1以上であり、特に好ましくは0.5以上である。ここで ν は波数 (cm^{-1})で、それぞれのスペクトルはスペクトル面積を1に規格化している。

【0039】

二層目色素の励起エネルギーの一層目色素へのエネルギー移動効率は、好ましくは30%以上、さらに好ましくは60%、特に好ましくは90%以上である。ここで二層目色素の励起エネルギーとは、二層目色素が光エネルギーを吸収して生成した励起状態の色素が有するエネルギーを指す。ある分子の持つ励起エネルギーが他の分子に移動する場合には励起電子移動機構、フェルスター型エネルギー

一移動機構 (Forster Model)、デクスターエネルギー移動機構 (Dexter Model) 等を経て励起エネルギーが移動すると考えられているため、本研究の多層吸着系においても、これらの機構から考えられる効率よい励起エネルギー移動を起こすための条件を満たすことが好ましい。さらに、フェルスター型エネルギー移動機構を起こすための条件を満たすことが特に好ましい。フェルスター型のエネルギー移動効率を高めるためには、乳剤粒子表面近傍の屈折率を低下させることも有効である。

【0040】

二層目色素の蛍光減衰速度解析や一層目色素の蛍光の立ち上がり速度等の光励起状態のダイナミクス解析によって二層目色素から一層目色素へのエネルギー移動の効率を求めることができる。

【0041】

また、二層目色素から一層目色素へのエネルギー移動の効率は、二層目色素励起時の分光増感効率／一層目色素励起時の分光増感効率としても求めることができる。

【0042】

本発明においては、一層目に吸着している色素は J 会合体を形成していることが好ましい。

【0043】

また二層目以降の色素は単量体で吸着しても H 会合体のような短波長会合を形成しても良いが、特に好ましくは J 会合体を形成して吸着することである。J 会合体は吸光係数が高く、吸収も鋭いため好ましいため通常の単層吸着での分光増感においても非常に有用であるが、二層目色素としても上記分光特性を持つことは非常に好ましい。しかも蛍光収率が高く、ストークスシフトも小さいため、光吸収波長の接近した一層目色素へ二層目色素の吸収した光エネルギーをフェルスター型のエネルギー移動で伝達するのにも好ましい。

【0044】

光吸収強度 60、又は 100 以上のハロゲン化銀写真乳剤粒子を含有する乳剤の増感色素による分光吸収率の最大値 A_{\max} の 50% を示す最も短波長と最も長波

長との間隔は、好ましくは120 nm以下であり、さらに好ましくは100 nm以下である。また、光吸収強度60、又は100以上のハロゲン化銀写真乳剤粒子を含有する乳剤の増感色素による分光感度の最大値S_{max}の50%を示す最も短波長と最も長波長との間隔も、好ましくは120 nm以下であり、さらに好ましくは100 nm以下である。

【0045】

またA_{max}およびS_{max}のそれぞれ80%を示す最も短波長と最も長波長の間隔は好ましくは20 nm以上で、好ましくは100 nm以下、さらに好ましくは80 nm以下、特に好ましくは50 nm以下である。

【0046】

またA_{max}およびS_{max}のそれぞれ20%を示す最も短波長と最も長波長の間隔は、好ましくは180 nm以下、さらに好ましくは150 nm以下、特に好ましくは120 nm以下、最も好ましくは100 nm以下である。

【0047】

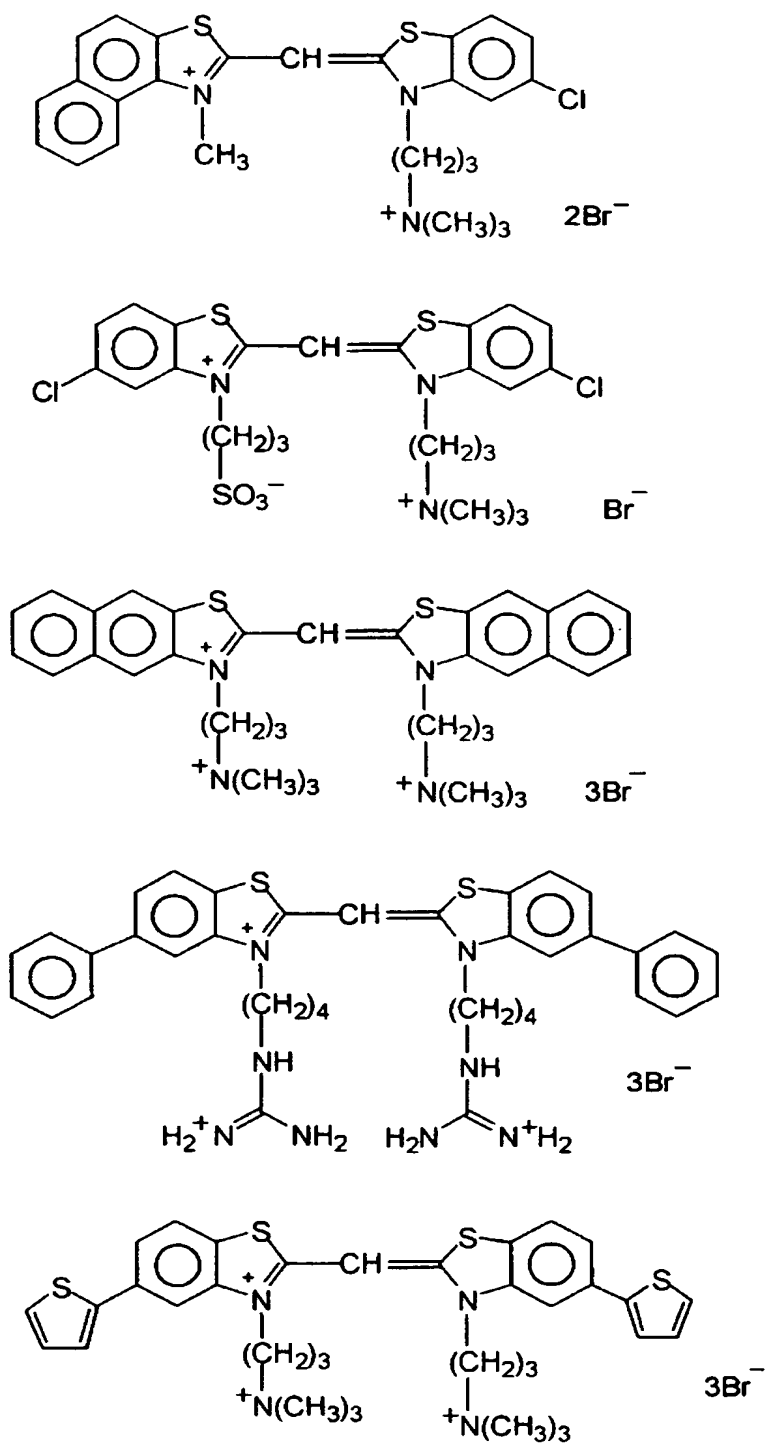
A_{max}またはS_{max}の50%の分光吸収率を示す最も長波長は好ましくは460 nmから510 nm、または560 nmから610 nm、または640 nmから730 nmである。

【0048】

以下に本発明で用いられるカチオン性増感色素の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

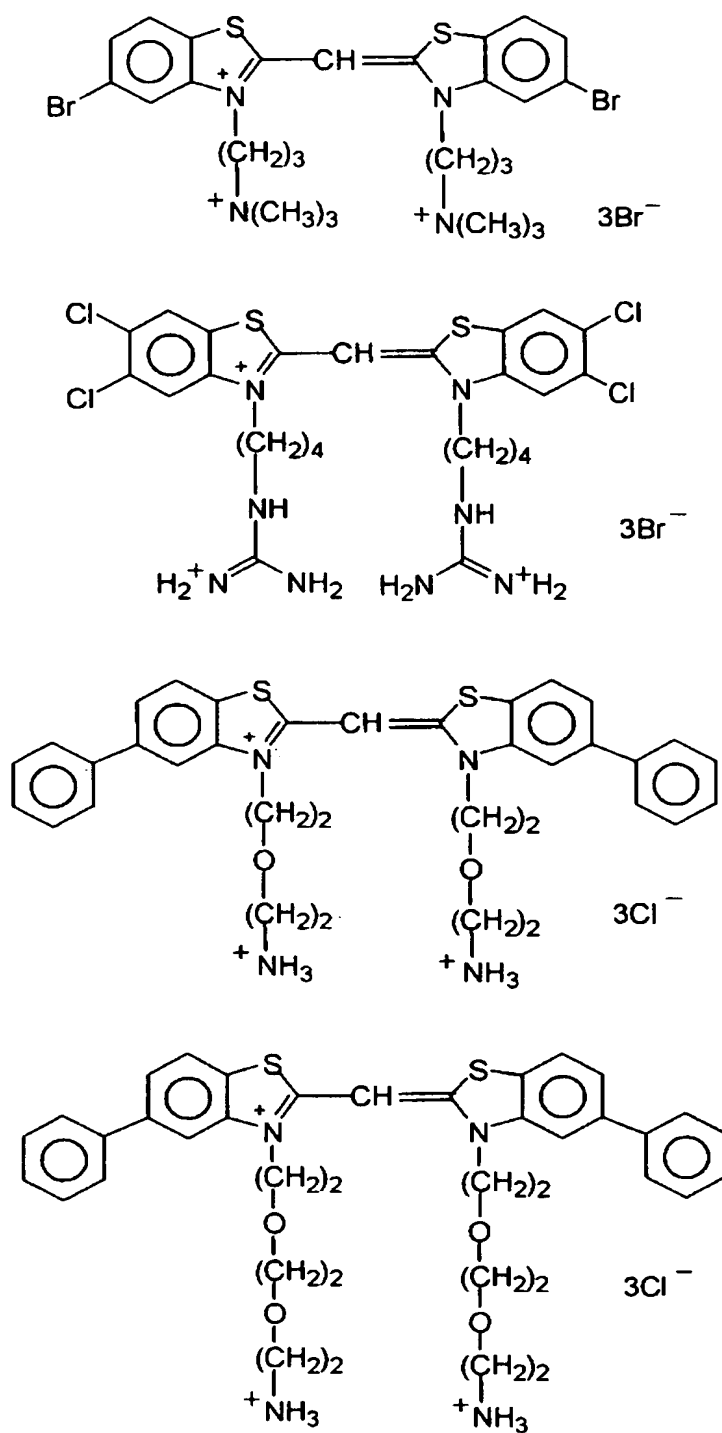
【0049】

【化1】



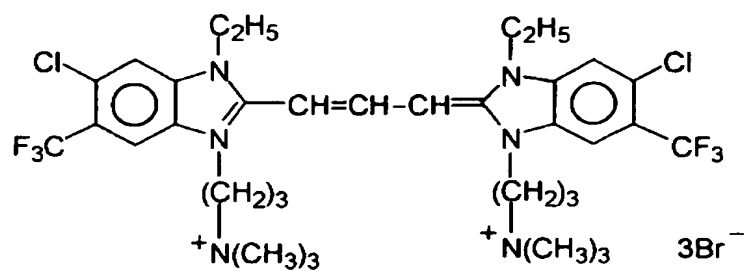
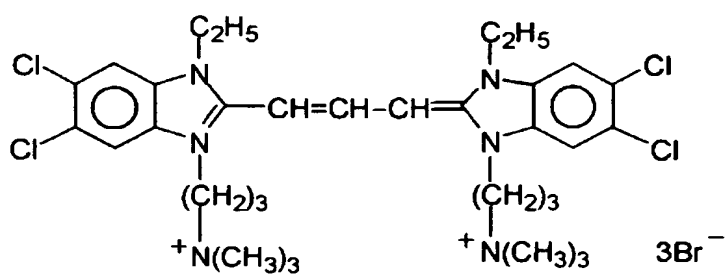
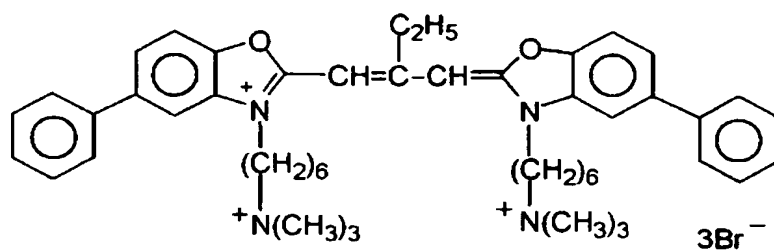
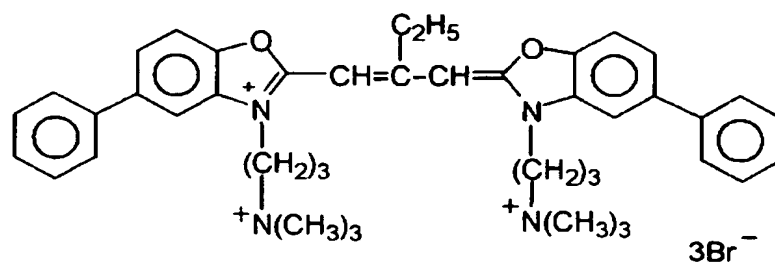
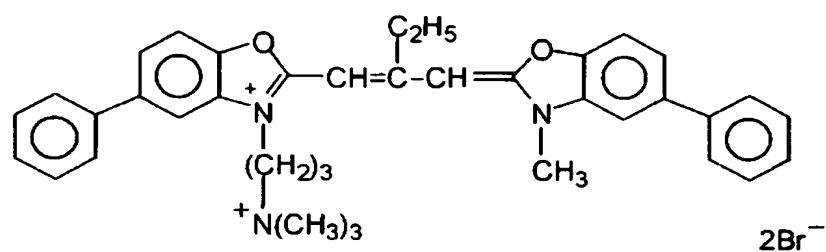
【0050】

【化 2】



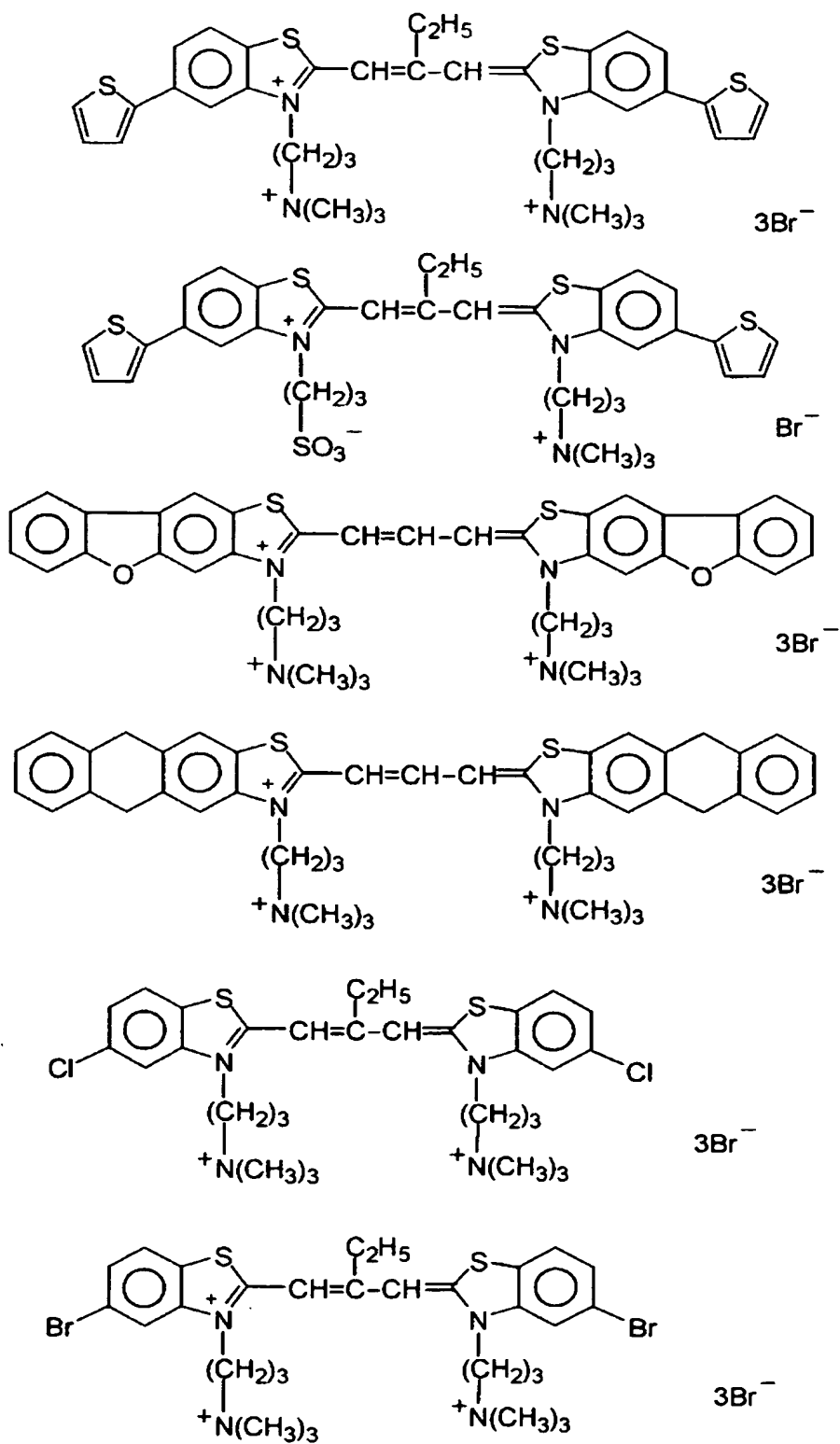
【0051】

【化3】



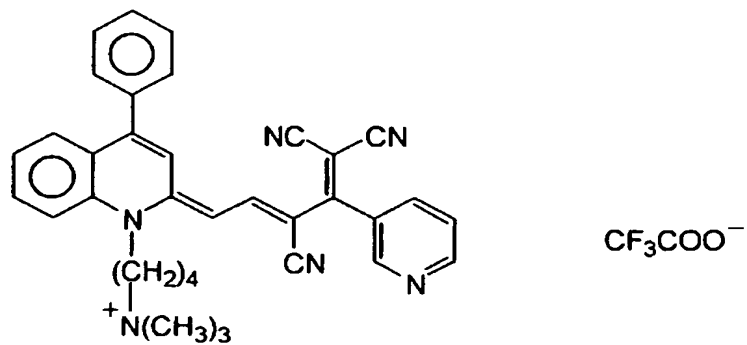
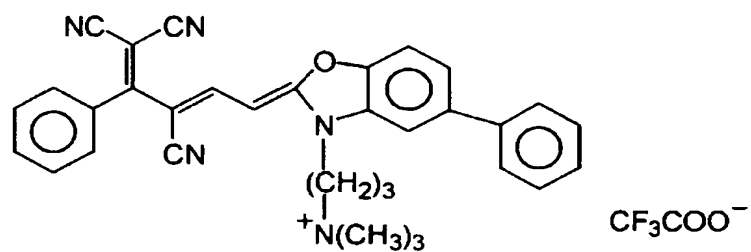
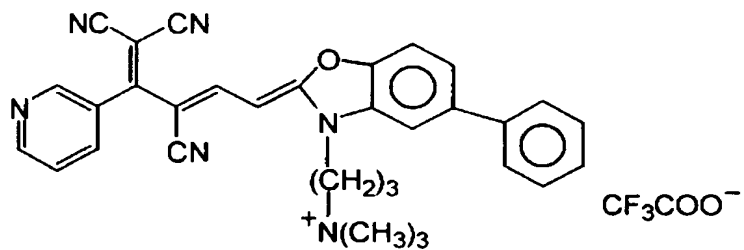
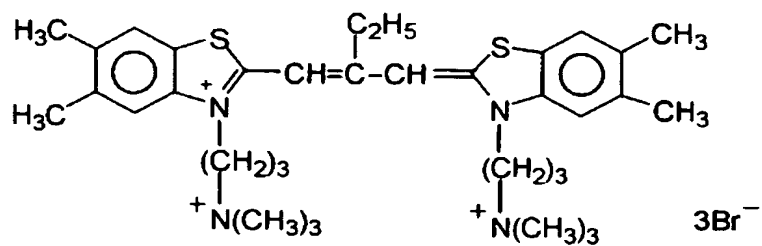
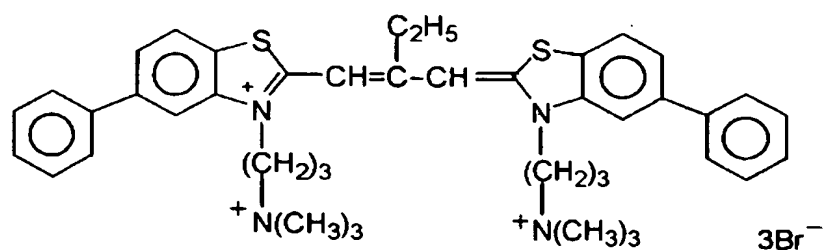
【0052】

【化 4】



【0053】

【化5】



【0054】

本発明で用いられるカチオン性増感色素は、シアニン色素であることがより好

ましい。

【0055】

本発明においてカチオン性増感色素は界面活性剤および／または有機溶媒を含有しない水系分散物の形態で添加される。好ましくは、カチオン性増感色素は無機塩を含有する水系分散物の形態で添加される。これらカチオン性増感色素の水系分散物の濃度は0.5質量%以上が好ましく、特に1質量%以上の濃度であることが好ましい。水系分散物の形態で増感色素を添加することにより、カチオン性増感色素のハロゲン化銀粒子上への多層吸着がうまく起こり、増感色素が多層吸着した乳剤を安定に製造することが可能となる。

【0056】

本発明では、好ましくは実質的に水に不溶のカチオン性増感色素を機械的に粉碎することにより、平均直径が30マイクロメートル以下、好ましくは20マイクロメートル以下、より好ましくは10マイクロメートル以下の微粒子の形にして水中に分散させた固体分散物の形態で添加する。平均直径の分布は狭く単分散である方が好ましい。実質的に水に不溶とは水への溶解度が0.2質量%以下の場合をいう。水中に分散された微粒子の直径は光学顕微鏡、またはレーザー光源から発せられる光が微粒子によって回折散乱されて得られるパターンから測定することができる。増感色素を水中で機械的に粉碎するには、種々の分散機が有効にもちいられる。具体的には、高速攪拌機、ボールミル、サンドミル、コロイドミル、アトライター、超音波分散機などが用いられる。この時、本発明においては実質的に界面活性剤は用いない。実質的に界面活性剤を用いないとは、界面活性剤の濃度が0.1質量%以下であることを意味する。界面活性剤の濃度は、好ましくは0.01質量%以下であり、ゼロであることが最も好ましい。又、この時、本発明においては実質的に有機溶媒は用いない。実質的に有機溶媒を用いないとは、有機溶媒の濃度が10質量%以下であることを意味する。有機溶媒の濃度は、好ましくは1質量%以下であり、ゼロであることが最も好ましい。カチオン性増感色素を水に分散する温度は、好ましくは20℃から80℃の範囲であり、より好ましくは40℃から60℃の範囲である。カチオン性増感色素の分散物は、耐沈降性をもたせるために水溶性ポリマーと混合して、例えば30℃以下の

温度で長期保存または冷蔵することが可能である。

【0057】

例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼインのような蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類のようなセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体のような糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾールのような単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull. Soc. Sci. Photo. Japan. No. 16. P30 (1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【0058】

本発明においては好ましくはゼラチンが用いられる。これら水溶性ポリマーは、水溶液として添加しても、固体として添加しても良い。また水溶性ポリマーを添加する際には、必要に応じて公知の防腐剤を用いることができる。分散媒として用いられるこれらの水溶性ポリマーの水中での濃度は0.5重量%以上が好ましく、より好ましくは1重量%以上10重量%以下である。これら調製した増感色素分散物は、乾燥を行うことなく単に冷却するだけで1ヶ月以上といった長期間にわたり安定に保存できる。

【0059】

本発明においては以上の方法で、カチオン性増感色素を濃い濃度で分散する必要があるために、分散物中への無機塩の添加が極めて有効である。分散物中への無機塩の添加については、特開平11-52507号公報の記載を参考にすることができる。無機塩としては硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、磷酸ナトリウム、磷酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、硼酸ナトリウム、硼酸カリウムが特に有効であり、これら無機塩の添加により高濃度の水系色素分散物調製時の粘度上昇、調製後の粘度上昇をコントロールで

きる。また本発明においてはカチオン性増感色素の対イオンの選択が高濃度の水系分散物を得るのに重要である。

【0060】

本発明においてカチオン性増感色素の水系分散物の調製にはpHの調整が重要であり分散物の粘度、粒径に応じて、pHを2から10の範囲で適宜選択して用いる。

【0061】

本発明において、カチオン性増感色素の水系分散物の添加はハロゲン化銀乳剤調製時の任意の時期に可能である。好ましくは、1層目の色素は化学増感時もしくはそれ以前に添加される。多層吸着の構成をなす2層目の色素、3層目の色素等は、好ましくは、化学増感時もしくはそれ以降の塗布までの間に添加される。具体的には、1層目色素は粒子形成時、粒子形成後脱塩以前、脱塩後化学増感以前、または化学増感中に添加されることが好ましい。2層目色素は化学増感中、化学増感後、塗布前に添加されることが好ましい。カチオン性増感色素の水系分散物を添加する場合は瞬時に添加しても良いし、30秒以上10分以内の範囲でゆっくり添加しても良い。この時、系中の攪拌は効率良く行う必要があり、系中の粘度は低い方が好ましい。

【0062】

本発明において、カチオン性増感色素の水系分散物の添加時のハロゲン化銀乳剤の銀量は100g/kg以上であることが好ましく、さらには120g/kg以上200g/kg以下であることが好ましい。ここでハロゲン化銀乳剤の銀量とは乳剤1kg中の銀原子質量を意味する。銀量が低いと増感色素の多層吸着が媒体との平行のずれで困難となり、銀量が高すぎると多層吸着時に乳剤粒子の凝集が生じ好ましくない。また本発明においては、カチオン性増感色素の水系分散物の添加時のハロゲン化銀乳剤のゼラチン量は90g/kg以下であることが好ましく、さらには70g/kg以下30g/kg以上であることが好ましい。ここでハロゲン化銀乳剤のゼラチン量とは、乳剤1kg中のゼラチン質量を意味する。ゼラチン量が高いと増感色素の多層吸着がゼラチンとの競争吸着により困難となり、ゼラチン量が低すぎると多層吸着時に乳剤粒子の凝集が生じ好ましくな

い。

【0063】

カチオン性増感色素添加時の水系分散物添加時のハロゲン化銀乳剤のその他の条件は基本的に従来の範囲から選択できる。好ましくはハロゲン化銀乳剤のpHは5から7の範囲であり、pAgは7から12の範囲である。

【0064】

本発明において感光機構をつかさどる写真乳剤にはハロゲン化銀として臭化銀、ヨウ臭化銀、塩臭化銀、ヨウ化銀、ヨウ塩化銀、ヨウ臭塩化銀、塩化銀のいずれを用いてもよいが、乳剤最外表面のハロゲン組成が0.1mol%以上、さらに好ましくは1mol%以上、特に好ましくは5mol%以上のヨードを含むことによりより強固な多層吸着構造が構築できる。粒子サイズ分布は、広くても狭くてもいずれでもよいが、狭い方がよりこのましい。写真乳剤のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体、斜方十二面体のような規則的(regular)な結晶体を有するもの、また球状、板状などのような変則的(irregular)な結晶形をもつもの、高次の面(hkl)面をもつもの、あるいはこれらの結晶形の粒子の混合からなってもよいが、好ましくは平板状粒子であり、平板状粒子については下記に詳細に記述する。高次の面を持つ粒子についてはJournal of Imaging Science誌、第30巻(1986年)の247頁から254頁を参照することができる。また、本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤は、上記のハロゲン化銀粒子を単独または複数混合して含有していても良い。ハロゲン化銀粒子は、内部と表層が異なる相をもっている、接合構造を有するような多相構造であっても、粒子表面に局在相を有するものであっても、あるいは粒子全体が均一な相から成っている、またそれらが混在している、これら各種の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型のいずれでもよい。

【0065】

本発明では、ハロゲン組成が塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、ヨウ臭化銀、塩ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀の平板ハロゲン化銀粒子が好ましく使用される。平板粒子は、(100)又は(111)かの主表面を持つものが好ましい。(111)主表

面を有する平板粒子、以下これを(111)平板と呼ぶ、は普通三角形か六角形の面をもつ。一般的には分布がより均一になれば、より六角形の面を持つ平板粒子の比率が高くなる。六角形の単分散平板に関しては特公平5-61205に記載されている。

【0066】

(100)面を主表面に持つ平板状粒子、以下(100)平板と呼ぶ、は長方形または正方形の形も持つ。この乳剤においては針状粒子より、隣接辺比が5:1未満の粒子が平板粒子と呼ばれる。塩化銀或いは塩化銀を多く含む平板粒子においては、(100)平板粒子は本来(111)平板に比べて主表面の安定性が高い。(111)平板の場合は、(111)主表面を安定化させる事が必要であるが、それに関しては特開平9-80660号、特開平9-80656号、米国特許第5298388号に記載されている。

【0067】

本発明において用いられる塩化銀或いは塩化銀の含有率の高い(111)平板に関しては下記の特許に開示されている。米国特許第4414306号、米国特許第4400463号、米国特許第4713323号、米国特許第4783398号、米国特許第4962491号、米国特許第4983508号、米国特許第4804621号、米国特許第5389509号、米国特許第5217858号、米国特許第5460934号。

【0068】

本発明に用いられる高臭化銀(111)平板粒子に関しては下記の特許に記載されている。米国特許第4425425号、米国特許第4425426号、米国特許第443426号、米国特許第4439520号、米国特許第4414310号、米国特許第4433048号、米国特許第4647528号、米国特許第4665012号、米国特許第4672027号、米国特許第4678745号、米国特許第4684607号、米国特許第4593964号、米国特許第4722886号、米国特許第4722886号、米国特許第4755617号、米国特許第4755456号、米国特許第4806461号、米国特許第4801522、米国特許第4835322号、米国特許第4839268号、米国特許

第4914014号、米国特許第4962015号、米国特許第4977074号、米国特許第4985350号、米国特許第5061609号、米国特許第5061616号、米国特許第5068173号、米国特許第5132203号、米国特許第5272048号、米国特許第5334469号、米国特許第5334495号、米国特許第5358840号、米国特許第5372927号。

【0069】

本発明に用いられる(100)平板に関しては、下記の特許に記載されている。米国特許第4386156号、米国特許第5275930号、米国特許第5292632号、米国特許第5314798号、米国特許第5320938号、米国特許第5319635号、米国特許第5356764号、欧州特許第569971号、欧州特許第737887号、特開平6-308648号、特開平9-5911号。

【0070】

本発明に使用するハロゲン化銀乳剤は、本発明に開示する増感色素を吸着せしめた、より表面積／体積比の高い平板状ハロゲン化銀粒子が好ましく、アスペクト比は2以上(好ましくは100以下)、好ましくは5以上80以下、より好ましくは8以上80以下のハロゲン化銀粒子が全ハロゲン化銀粒子の50%(面積)以上存在する乳剤であり、平板状粒子の厚さは、0.2 μm 未満が好ましく、より好ましくは0.1 μm 未満、更に好ましくは0.07 μm 未満である。このような高アスペクト比で且つ薄い平板粒子を調製する為に下記の技術が適用される。本発明の平板粒子は粒子間の転位線量分布が均一であることが望ましい。本発明の乳剤は1粒子当たり10本以上の転位線を含むハロゲン化銀粒子が全粒子の100ないし50%(個数)を占めることが好ましく、より好ましくは100ないし70%を、特に好ましくは100ないし90%を占める。

50%を下回ると粒子間の均質性の点で好ましくない。

【0071】

本発明において転位線を含む粒子の割合及び転位線の本数を求める場合は、少なくとも100粒子について転位線を直接観察して求めることが好ましく、より好ましくは200粒子以上、特に好ましくは300粒子以上について観察して求

める。

【0072】

本発明の乳剤の調製時に用いられる保護コロイドとして、及びその他の親水性コロイド層のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼインのような蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類のようなセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体のような糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾールのような単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull. Soc. Sci. Photo. Japan. No. 16. P30 (1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。本発明の乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイド分散にすることが好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、5℃～50℃の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時のpHも目的に応じて選べるが2～10の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは3～8の範囲である。水洗時のpAgも目的に応じて選べるが5～10の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【0073】

本発明の乳剤調製時、例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。粒子にドーブする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーブする場合と粒

子のコア部のみ、あるいはシェル部のみにドーピングする方法も選べる。例えば、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Sc、Y、La、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Cd、Hg、Tl、In、Sn、Pb、Biを用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形であれば添加できる。例えば、 CdBr_2 、 CdCl_2 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 K_3IrCl_6 、 $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ 、 $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ が挙げられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、アコ、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらは金属化合物を1種類のみ用いてもよいが2種あるいは3種以上を組み合わせる用いてよい。

【0074】

金属化合物は水またはメタノール、アセトンのような適当な有機溶媒に溶かして添加するのが好ましい。溶液を安定化するためにハロゲン化水素水溶液（例えば、 HCl 、 HBr ）あるいはハロゲン化アルカリ（例えば、 KCl 、 NaCl 、 KBr 、 NaBr ）を添加する方法を用いることができる。また必要に応じ酸・アルカリなどを加えてもよい。金属化合物は粒子形成前の反応容器に添加しても粒子形成の途中で加えることもできる。また水溶性銀塩（例えば、 AgNO_3 ）あるいはハロゲン化アルカリ水溶液（例えば、 NaCl 、 KBr 、 KI ）に添加しハロゲン化銀粒子形成中連続して添加することもできる。さらに水溶性銀塩、ハロゲン化アルカリとは独立の溶液を用意し粒子形成中の適切な時期に連続して添加してもよい。さらに種々の添加方法を組み合わせるのも好ましい。

【0075】

米国特許第3,772,031号に記載されているようなカルコゲン化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S、Se、Te以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレノシアン酸、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

【0076】

本発明のハロゲン化銀粒子は硫黄増感、セレン増感、金増感、パラジウム増感又は貴金属増感、還元増感の少なくとも1つをハロゲン化銀乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合わせることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができるが、一般に好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学増感核を作った場合である。本発明で好ましく実施する化学増感の一つはカルコゲン増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス (T. H. James) 著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、(T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977) 67-76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー、120巻、1974年4月、12008; リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2, 642, 361号、同第3, 297, 446号、同第3, 772, 031号、同第3, 857, 711、同第3, 901, 714号、同第4, 266, 018号、および同第3, 904, 415号、並びに英国特許第1, 315, 755号に記載されるようにpAg 5~10、pH 5~8および温度30~80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイドのような公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 R_2PdX_6 または R_2PdX_4 で表わされる。ここでRは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。Xはハロゲン原子を表わし塩素、

臭素または沃素原子を表わす。

【0077】

具体的には、 K_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_6$ 、 Na_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 Li_2PdCl_4 、 Na_2PdCl_6 または K_2PdBr_4 が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレノシアン酸塩と併用することが好ましい。硫黄増感剤として、ハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第3,857,711号、同第4,266,018号および同第4,054,457号に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第2,131,038号、同第3,411,914号、同第3,554,757号、特開昭58-126526号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138～143頁に記載されている。本発明の乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-4} ～ 1×10^{-7} モルであり、さらに好ましいのは 1×10^{-5} ～ 5×10^{-7} モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲は 1×10^{-3} から 5×10^{-7} である。チオシアン化合物あるいはセレノシアン化合物の好ましい範囲は 5×10^{-2} から 1×10^{-6} である。本発明のハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-4} ～ 1×10^{-7} モルであり、さらに好ましいのは 1×10^{-5} ～ 5×10^{-7} モルである。本発明の乳剤に対して好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレノ尿素類（例えば、N,N-ジメチルセレノ尿素、N,N-ジエチルセレノ尿素）、セレノケトン類、セレノアミド類のようなセレン化合物を用いることができる。セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい場合がある。

【0078】

本発明のハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは

は化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することは好ましい。ここで、還元増感とは、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熟成と呼ばれる pAg 1 ~ 7 の低 pAg の雰囲気で成長あるいは熟成させる方法、高 pH 熟成と呼ばれる pH 8 ~ 11 の高 pH の雰囲気で成長あるいは熟成させる方法のいずれを選ぶこともできる。また2つ以上の方法を併用することもできる。還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。還元増感剤としては、例えば、第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物が公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤としては塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当り 10^{-7} ~ 10^{-3} モルの範囲が適当である。還元増感剤は、例えば、水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類のような有機溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方法が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶性にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0079】

本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、例えば、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のような水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のような水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機

の酸化剤としては、例えば、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 KMnO_4 ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）のような酸素酸塩、沃素や臭素のようなハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば、過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩がある。

【0080】

また、有機の酸化剤としては、p-キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシンイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0081】

本発明の好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法のなかから選んで用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも選んで用いることができる。

【0082】

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、前記のハロゲン化銀吸着性化合物以外の種々の化合物をも含有させることができる。

【0083】

次に、本発明の方法で得られるハロゲン化銀乳剤が用いられる好ましい感光材料について説明する。

【0084】

本発明で得られるハロゲン化銀乳剤が用いられる好ましい感光材料は、支持体

上に青感色性層、緑感色性層、赤感色性層のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および層順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感色性層を少なくとも 1 つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性層の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。

【0085】

上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には各層の中間層等の非感光性層を設けてもよい。

該中間層には、特開昭 61-43748 号、同 59-113438 号、同 59-113440 号、同 61-20037 号、同 61-20038 号の各公報に記載されるようなカップラー、DIR 化合物が含まれていてもよく、通常用いられるように混色防止剤を含んでいてもよい。

【0086】

各单位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第 1, 121, 470 号あるいは英国特許第 923, 045 号明細書に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の 2 層構成を好ましく用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましく、また各ハロゲン乳剤層の間には非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭 57-112751 号、同 62-200350 号、同 62-206541 号、同 62-206543 号の各公報に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0087】

具体例として支持体から最も遠い側から、例えば低感度青感光性層 (BL) / 高感度青感光性層 (BH) / 高感度緑感光性層 (GH) / 低感度緑感光性層 (G

L) / 高感度赤感光性層 (RH) / 低感度赤感光性層 (RL) の順、または BH / BL / GL / GH / RH / RL の順、または BH / BL / GH / GL / RL / RH の順等に設置することができる。

【0088】

また特公昭 55-34932 号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層 / GH / RH / GL / RL の順に配列することもできる。

また特開昭 56-25738 号、同 62-63936 号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層 / GL / RL / GH / RH の順に設置することもできる。

【0089】

また特公昭 49-15495 号公報に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる 3 層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる 3 層から構成される場合でも、特開昭 59-202464 号公報に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層 / 高感度乳剤層 / 低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

その他、高感度乳剤層 / 低感度乳剤層 / 中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層 / 中感度乳剤層 / 高感度乳剤層などの順に配置されていてもよい。

【0090】

各乳剤層で使用される乳剤の銀量 (銀原子単位での重量) は、好ましくは 0.3 から 3 g / m² であり、より好ましくは 0.5 から 2 g / m² である。

また、4 層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成、配列を選択することができる。

【0091】

本発明の方法で得られるハロゲン化銀乳剤が用いられる感光材料には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いる

ことができる。

これらの添加剤は、より詳しくはリサーチ・ディスクロージャー I t e m 17643 (1978年12月)、同 I t e m 18716 (1979年11月) および同 I t e m 308119 (1989年12月) に記載されており、その該当個所を後掲の表にまとめて示した。

【0092】

添加剤種類	RD17643	RD18716	RD308119
1 化学増感剤	23頁	648 頁右欄	996 頁
2 感度上昇剤		同 上	
3 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648 頁右欄～ 649 頁右欄	996 右～998 右
4 増 白 剤	24頁	647 頁右欄	998 右
5 かぶり防止剤、 および安定剤	24～25頁	649 頁右欄	998 右～1000右
6 光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25～26頁	649 頁右欄～ 650 頁左欄	1003左～1003右
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650 左～右欄	1002右
8 色素画像安定剤	25頁		1002右
9 硬 膜 剤	26頁	651 頁左欄	1004右～1005左
10 バインダー	26頁	同 上	1003右～1004右
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650 頁右欄	1006左～1006右
12 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	同 上	1005左～1006左
13 スタチック 防 止 剤	27頁	同 上	1006右～1007左
14 マット剤			1008左～1009左

【0093】

また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特

許 4, 411, 987 号や同第 4, 435, 503 号明細書に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。

【0094】

本発明の方法で得られるハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー No. 17643、VII-C～G、および同 No. 307105、VII-C～G に記載された特許に記載されている。

【0095】

イエローカプラーとしては、例えば米国特許第 3, 933, 501 号、同第 4, 022, 620 号、同第 4, 326, 024 号、同第 4, 401, 752 号、同第 4, 248, 961 号、特公昭 58-10739 号、英国特許第 1, 425, 020 号、同第 1, 476, 760 号、米国特許第 3, 973, 968 号、同第 4, 314, 023 号、同第 4, 511, 649 号、欧州特許出願公開第 249, 473 A 号、等の明細書及び公報に記載のものが好ましい。

【0096】

マゼンタカプラーとしては 5-ピラズロン系及びピラズロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第 4, 310, 619 号、同第 4, 351, 897 号、欧州特許第 73, 636 号、米国特許第 3, 061, 432 号、同第 3, 725, 067 号、リサーチ・ディスクロージャー No. 24220 (1984 年 6 月)、特開昭 60-33552 号、リサーチ・ディスクロージャー No. 24230 (1984 年 6 月)、特開昭 60-43659 号、同 61-72238 号、同 60-35730 号、同 55-118034 号、同 60-185951 号、米国特許 4, 500, 630 号、同第 4, 540, 654 号、同第 4, 556, 630 号、国際公開第 88/04795 号パンフレットに記載のものが特に好ましい。

【0097】

シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第 4, 052, 212 号、同第 4, 146, 396 号、同第 4, 228, 233 号、同第 4, 296, 200 号、同第 2, 369, 929 号、同第 2

、801、171号、同第2、772、162号、同第2、895、826号、同第3、772、002号、同第3、758、308号、同第4、334、011号、同第4、327、173号、西独特許公開第3、329、729号、欧州特許出願公開第121、365A号、同第249、453A号、米国特許第3、446、622号、同第4、333、999号、同第4、775、616号、同第4、451、559号、同第4、427、767号、同第4、690、889号、同第4、254、212号、同第4、296、199号、特開昭61-42658号等に記載のものが好ましい。

【0098】

ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3、451、820号、同第4、080、211号、同第4、367、282号、同第4、409、320号、同第4、576、910号、英国特許第2、102、137号、欧州特許出願公開第341、188A号の各明細書に記載されている。

【0099】

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4、366、237号、英国特許第2、125、570号、欧州特許第96、570号、西独特許（公開）第3、234、533号の各明細書に記載のものが好ましい。

【0100】

発色色素の不要吸収を補正するためのカラード・カプラーは、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17643のVII-G項、同No. 307105のVII-G項、米国特許第4、163、670号、特公昭57-39413号、米国特許第4、004、929号、同第4、138、258号、英国特許第1、16、368号の各明細書に記載のものが好ましい。また、米国特許第4、774、181号明細書に記載のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカプラーや、米国特許第4、777、120号明細書に記載の現像主薬と反応して色素を形成しうる色素プレカーサー基を離脱基として有するカプラーを用いることも好ましい。

【0101】

カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出する化合物もまた本発明で好

ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは、前述のRD17643、VII-F項及び同No. 307105、VII-F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、同63-37346号、同63-37350号の各公報、米国特許第4,248,962号、同第4,782,012号の各明細書に記載されたものが好ましい。

【0102】

現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英国特許第2,097,140号、同第2,131,188号明細書、特開昭59-157638号、同59-170840号公報に記載のものが好ましい。また、特開昭60-107029号、同60-252340号、特開平1-44940号、同1-45687号の各公報に記載の現像主薬の酸化体との酸化還元反応により、かぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤等を放出する化合物も好ましい。

【0103】

その他、感光材料に用いることのできる化合物としては、米国特許第4,130,427号明細書等に記載の競争カプラー、米国特許第4,283,472号、同第4,338,393号、同第4,310,618号の各明細書等に記載の多当量カプラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24252号の各公報等に記載のDIRレドックス化合物放出カプラー、DIRカプラー放出カプラー、DIRカプラー放出レドックス化合物もしくはDIRレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第173,302A号、同第313,308A号の各明細書に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー、RD. No. 11449、同24241、特開昭61-201247号公報等に記載の漂白促進剤放出カプラー、米国特許第4,555,477号明細書等に記載のリガンド放出カプラー、特開昭63-75747号公報に記載のロイコ色素を放出するカプラー、米国特許第4,774,181号明細書に記載の蛍光色素を放出するカプラーが挙げられる。

使用するカプラーは、種々の公知の分散方法により感光材料に導入できる。

【0104】

水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は、例えば、米国特許第2,322,027号明細書に記載されている。

【0105】

水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が175℃以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2,4-ジ-tert-アミルフェニル）フタレート、ビス（2,4-ジ-tert-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1,1-ジエチルプロピル）フタレート）；リン酸またはホスホン酸のエステル類（例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネート）；安息香酸エステル類（例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート）；アミド類（例えば、N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチルラウリルアミド、N-テトラデシルピロリドン）；アルコール類またはフェノール類、例えば、イソステアリルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノール）；脂肪族カルボン酸エステル類（例えば、ビス（2-エチルヘキシル）セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート）；アニリン誘導体（例えば、N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリン）；炭化水素類（例えば、パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン）を例示することができる。また補助溶剤としては、例えば、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上かつ約160℃以下の有機溶剤が使用でき、典型例としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドが挙げられる。

【0106】

ラテックス分散法の工程、効果および含浸用ラテックスの具体例は、例えば、米国特許第4,199,363号、西独特許出願（OLS）第2,541,274号および、同第2,541,230号明細書に記載されている。

【0107】

本発明の方法で得られるハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料中には、フェネチルアルコールや特開昭63-257747号、同62-272248号、および特開平1-80941号公報に記載の、例えば、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、n-ブチル-p-ヒドロキシベンゾエート、フェノール、4-クロル-3,5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-(4-チアゾリル)ベンゾイミダゾールのような各種の防腐剤もしくは防黴剤を添加することが好ましい。

【0108】

本発明の方法で得られるハロゲン化銀乳剤は種々の感光材料に適用することができるが、種々のカラー感光材料に適用する場合が好ましい。例えば、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーを代表例として挙げることができる。本発明は、カラーデュープ用フィルムにも特に好ましく使用できる。

【0109】

本発明の方法で得られるハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD. No. 17643の28頁、同No. 18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No. 307105の879頁に記載されている。

【0110】

本発明の方法で得られるハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $28\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $18\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ が30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。ここでの膜厚は、 25°C 相対湿度55%調湿下（2日）で測定した膜

厚を意味する。また、膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は当該技術分野において公知の手法に従って測定することができ、例えばエー・グリーン (A. Green) らによりフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Photogr. Sci. Eng.)、19 巻、2 号、124～129 頁に記載の型のスエロメーター (膨潤計) を使用することにより測定できる。なお、 $T_{1/2}$ は発色現像液で 30℃、3 分 15 秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の 90% を飽和膜厚とし、飽和膜厚の 1/2 に到達するまでの時間と定義する。

【0111】

膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。

【0112】

本発明の方法で得られるハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が $2\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ の親水性コロイド層 (バック層と称す) を設けることが好ましい。このバック層には、例えば、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は 150～500% が好ましい。

【0113】

本発明の方法で得られるハロゲン化銀乳剤を用いたカラー写真感光材料は、前述の RD. No. 17643 の 28～29 頁、同 No. 18716 の 651 頁左欄～右欄、および同 No. 307105 の 880～881 頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【0114】

本発明の方法で得られるハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、*p*-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては 3-メチル-4-アミノ-N, Nジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-

4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-β-メトキシエチルアニリン、及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの中で、特に、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリンの硫酸塩が好ましい。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

【0115】

発色現像液は、例えば、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、塩化物塩、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはかぶり防止剤を含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩、N,N-ビスカルボキシメチルヒドラジンの如きヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類の如き各種保恒剤；エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤；ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤；色素形成カプラー、競争カプラー、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬；粘性付与剤；アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に表されるような各種キレート剤を用いることができる。キレート剤としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリル三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、ニトリロ-N,N,N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N,N,N,N-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ(o-ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩を代表例として挙げることもできる。

【0116】

また、反転処理を実施する場合は、通常黑白現像を行ってから発色現像する。この黑白現像液には、例えば、ハイドロキノンのようなジヒドロキシベンゼン類、例えば、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような3-ピラゾリドン類、ま

たは例えば、N-メチル-p-アミノフェノールのようなアミノフェノール類の公知の黒白現像主薬を単独であるいは組み合わせて用いることができる。これらの発色現像液及び黒白現像液のpHは、9～12であることが一般的である。また、これらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3Lとも表記する。)以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより50ミリリットル(以下、ミリリットルを「mL」とも表記する。)以下にすることもできる。補充量を低減する場合には、処理液の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。

【0117】

処理槽での写真処理液と空気との接触面積は、以下に定義する開口率で表わすことができる。即ち、

$$\text{開口率} = [\text{処理液と空気との接触面積 (cm}^2\text{)}] \div [\text{処理液の容量 (cm}^3\text{)}]$$

【0118】

上記の開口率は0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.001～0.05である。このように開口率を低減させる方法としては、処理槽の写真処理液面に、例えば浮き蓋のような遮蔽物を設ける方法に加えて、特開平1-82033号公報に記載された可動蓋を用いる方法、特開昭63-216050号公報に記載されたスリット現像処理方法を挙げることができる。開口率を低減させることは、発色現像及び黒白現像の両工程のみならず、後続の諸工程、例えば、漂白、漂白定着、定着、水洗、安定化の全ての工程において適用することが好ましい。また、現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより、補充量を低減することもできる。

【0119】

発色現像処理の時間は通常2～5分の間で設定されるが、高温高pHとし、かつ発色現像主薬を高濃度を使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることもできる。

【0120】

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時に

行なわれてもよいし（漂白定着処理）、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後に漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに、二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後に漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば、鉄（III）のような多価金属の化合物、過酸類（特に、過硫酸ソーダは映画用カラーネガフィルムに適する）、キノン類、ニトロ化合物が用いられる。代表的漂白剤としては、鉄（III）の有機錯塩、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸のようなアミノポリカルボン酸類との錯塩、または、例えば、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸との錯塩を用いることができる。これらのうち、エチレンジアミン四酢酸鉄（III）錯塩、及び1, 3-ジアミノプロパン四酢酸鉄（III）錯塩をはじめとするアミノポリカルボン酸鉄（III）錯塩は、迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらに、アミノポリカルボン酸鉄（III）錯塩は、漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄（III）錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常4.0～8であるが、処理の迅速化のためにさらに低いpHで処理することもできる。

【0121】

漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：例えば、米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、同第2, 059, 988号、特開昭53-32736号、同53-57831号、同53-37418号、同53-72623号、同53-95630号、同53-95631号、同53-104232号、同53-124424号、同53-141623号、同53-18426号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17129号（1978号7月）に記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭51-140129号に記載のチアゾリジン誘導体；特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号、米国特許第3, 706, 561号に記載のチオ尿素誘導体、西独特許第1, 127

、715号、特開昭58-16235号に記載の沃化物塩；西独特許第966, 410号、同第2, 748, 430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号に記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-40943号、同49-59644号、同53-94927号、同54-35727号、同55-26506号、同58-163940号記載の化合物；臭化物イオン等が使用できる。なかでも、メルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、特開昭53-95630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4, 552, 884号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときに、これらの漂白促進剤は特に有効である。

【0122】

漂白液や漂白定着液には上記の化合物の他に、漂白ステインを防止する目的で有機酸を含有させることが好ましい。特に好ましい有機酸は、酸解離定数 (pK_a) が2～5である化合物で、具体的には、例えば、酢酸、プロピオン酸、ヒドロキシ酢酸を挙げることができる。

【0123】

定着液や漂白定着液に用いられる定着剤としては、例えば、チオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩を挙げることができる。このなかではチオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。また、チオ硫酸塩と、例えば、チオシアン酸塩チオエーテル系化合物、チオ尿素の併用も好ましい。定着液や漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、カルボニル重亜硫酸付加物あるいは欧州特許第294, 769A号明細書に記載のスルフィン酸化合物が好ましい。更に、定着液や漂白定着液には、液の安定化の目的で、各種アミノポリカルボン酸類や有機ホスホン酸類の添加が好ましい。

【0124】

本発明において、定着液または漂白定着液には、 pH 調整のために pK_a が6.0～9.0の化合物、好ましくはイミダゾール、1-メチルイミダゾール、1

ーエチルイミダゾール、2-メチルイミダゾールの如きイミダゾール類を0.1～10モル/L添加することが好ましい。

【0125】

脱銀工程の時間の合計は、脱銀不良が生じない範囲で短い方が好ましい。好ましい時間は1分～3分、更に好ましくは1分～2分である。また、処理温度は25℃～50℃、好ましくは35℃～45℃である。好ましい温度範囲においては脱銀速度が向上し、かつ処理後のステイン発生が有効に防止される。

【0126】

脱銀工程においては、攪拌ができるだけ強化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては、特開昭62-183460号公報に記載の感光材料の乳剤面に処理液の噴流を衝突させる方法や、特開昭62-183461号公報に記載の回転手段を用いて攪拌効果を上げる方法が挙げられる。更には、液中に設けられたワイパーブレードと乳剤面を接触させながら感光材料を移動させ、乳剤表面を乱流化することによってより攪拌効果を向上させる方法や、処理液全体の循環流量を増加させる方法が挙げられる。このような攪拌向上手段は、漂白液、漂白定着液、定着液のいずれにおいても有効である。攪拌の向上は、乳剤膜中への漂白剤および、定着剤の供給を速め、結果として脱銀速度を高めるものと考えられる。また、前記の攪拌向上手段は漂白促進剤を使用した場合により有効であり、促進効果を著しく増加させたり、漂白促進剤により定着阻害作用を解消させることができる。

【0127】

本発明の方法で得られるハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料の現像に用いられる自動現像機は、特開昭60-191257号、同60-191258号、同60-191259号の各公報に記載の感光材料搬送手段を有していることが好ましい。前記の特開昭60-191257号公報に記載のとおり、このような搬送手段は前浴から後浴への処理液の持込みを著しく削減でき、処理液の性能劣化を防止する効果が高い。このような効果は、各工程における処理時間の短縮や処理液補充量の低減に特に有効である。

【0128】

本発明の方法で得られるハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料は、脱銀処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えば、カップラーのような使用素材による）、用途、更には、例えば、水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流のような補充方式、その他種々の条件に応じて広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P. 248～253（1955年5月号）に記載の方法で求めることができる。

【0129】

前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加によりバクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着するというような問題が生じる。カラー感光材料の処理においては、このような問題の解決策として、特開昭62-288838号公報に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載の、例えば、イソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウムのような塩素系殺菌剤、その他、例えば、ベンゾトリアゾールのような、堀口博著「防菌防黴剤の化学」（1986年）三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」（1982年）工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」（1986年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。

【0130】

本発明の方法で得られるハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料の処理における水洗水のpHは、4～9、好ましくは5～8である。水洗水温および水洗時間も、例えば感光材料の特性、用途に応じて種々設定し得るが、一般には、15～45℃で20秒～10分、好ましくは25～40℃で30秒～5分の範囲が選択される。更に、上記水洗に代えて、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号の各公報に記載の公知の方法はすべて用いることがで

きる。

【0131】

また、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もある。その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、色素安定化剤と界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。色素安定化剤としては、例えば、ホルマリンやグルタルアルデヒドのようなアルデヒド類、N-メチロール化合物、ヘキサメチレンテトラミンあるいはアルデヒド亜硫酸酸付加物を挙げることができる。この安定浴にも、各種キレート剤や防黴剤を加えることができる。

【0132】

上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程のような他の工程において再利用することもできる。例えば自動現像機を用いた処理において、上記の各処理液が蒸発により濃縮化する場合には、水を加えて濃縮補正することが好ましい。

【0133】

本発明の方法で得られるハロゲン化銀乳剤を用いたカラー写真感光材料には、処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵させても良い。内蔵させるためには、発色現像主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば、米国特許第3,342,597号明細書記載のインドアニリン系化合物、例えば、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 14,850及び同No. 15,159に記載のシッフ塩基型化合物、同No. 13,924に記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号明細書に記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号公報に記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

【0134】

本発明の方法で得られるハロゲン化銀乳剤を用いたカラー写真感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は、例えば、特開昭56-64339号、同57-144547号、および同58-115438号の各公報に記載されている。

【0 1 3 5】

本発明の方法で得られるハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料に対する各種処理液は、1 0℃～5 0℃において使用される。通常は3 3℃～3 8℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。

【0 1 3 6】

また、本発明の方法で得られるハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料は、米国特許第4, 5 0 0, 6 2 6号明細書、特開昭6 0 - 1 3 3 4 4 9号、同5 9 - 2 1 8 4 4 3号、同6 1 - 2 3 8 0 5 6号の各公報、欧州特許出願公開第2 1 0, 6 6 0 A 2号明細書などに記載されている熱現像感光材料にも適用できる。

【0 1 3 7】

また、本発明の方法で得られるハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料は、特公平2 - 3 2 6 1 5号公報、実公平3 - 3 9 7 8 4号公報などに記載されているレンズ付きフィルムユニットに適用した場合に、より効果を発現しやすく有効である。

【0 1 3 8】

【実施例】

以下に実施例をもって本発明を具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0 1 3 9】

(実施例 1)

(1 - 1) 本発明で使用する増感色素の水系分散物を得る方法について説明する。

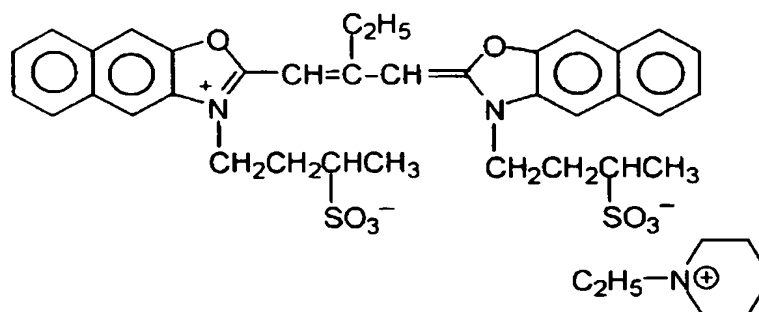
(一層目の色素分散物 a - 1 の調製)

増感色素1、3. 2 gと増感色素2, 1 5. 1 gと増感色素3, 2 gを1 0 0 0 m Lの水中にジゾルバー翼で攪拌しながら添加した。5 0℃にてさらに2時間、攪拌を続けた。ゼラチン1 0 0 gとH₂Oを加え、全量を1 5 0 0 gとした。

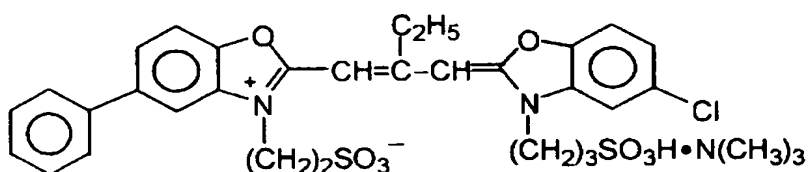
【0 1 4 0】

【化 6】

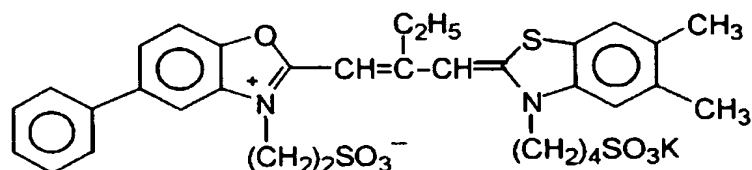
増感色素 1



増感色素 2



増感色素 3



【0141】

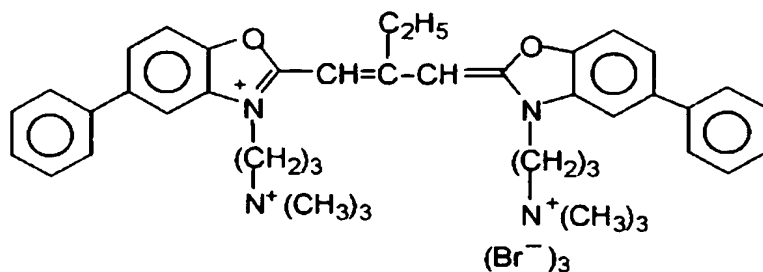
(2層目以降の色素分散物 b-1 の調製)

増感色素 4、2 g と硫酸ナトリウム 2 g を 96 mL の水中に添加した。0.2 ミリ径のジルコニアビーズ 200 g を添加しサンドグライNDERミルにて 45℃ で 2 時間分散を行った。ジルコニアビーズを分離し色素分散物 b-1 を得た。

【0142】

【化 7】

増感色素 4



【0143】

(2層目以降の色素分散物 b-2 の調製)

増感色素 4、1 g と硫酸ナトリウム 2 g を 96 mL の水中に添加した。0.2 ミリ径のジルコニアビーズ 200 g を添加しサンドグライNDERミルにて 45℃ で 2 時間分散を行った。ジルコニアビーズを分離し色素分散物 b-2 を得た。

【0144】

(2層目以降の色素分散物 b-3 の調製)

増感色素 4、0.5 g と硫酸ナトリウム 2 g を 96 mL の水中に添加した。0.2 ミリ径のジルコニアビーズ 200 g を添加しサンドグライNDERミルにて 45℃ で 2 時間分散を行った。ジルコニアビーズを分離し色素分散物 b-3 を得た。

【0145】

(2層目以降の色素分散物 b-4 の調製)

増感色素 4、2 g を 98 mL の水中に添加した。0.2 ミリ径のジルコニアビーズ 200 g を添加しサンドグライNDERミルにて 45℃ で 2 時間分散を行った。粘度の上昇が著しくジルコニアビーズを分離できないために色素分散物は得られなかった。増感色素の量を 0.3 g とすることに粘度の上昇が抑えられ、色素分散物 b-4 を得た。

【0146】

(2層目以降の色素分散物 b-5 の調製)

増感色素 4、1 g をフェノキシエタノール 15 mL に溶解し、水 44 mL を加

えた溶液を 50℃ の条件下でジゾルバー翼を用い 12000 回転で 25 分間攪拌した。得られた水中油滴分散物にゼラチン水溶液 40 mL を加えて、色素分散物 b-5 を得た。

【0147】

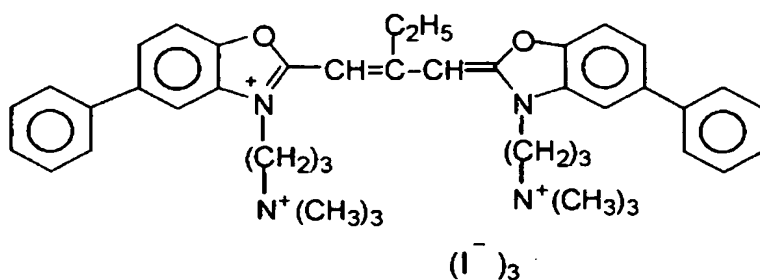
(2 層目以降の色素分散物 b-6 の調製)

増感色素 5、2 g と硫酸ナトリウム 2 g を 96 mL の水中に添加した。0.2 ミリ径のジルコニアビーズ 200 g を添加しサンドグライNDERミルにて 45℃ で 2 時間分散を行った。ジルコニアビーズを分離したところ、色素が沈降し色素分散物が得られなかった。

【0148】

【化 8】

増感色素 5



【0149】

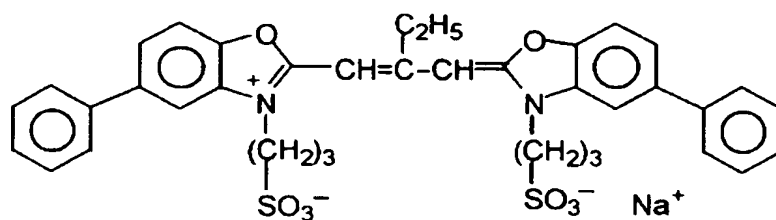
(2 層目以降の色素分散物 c-1 の調製)

増感色素 6、1.2 g を 85 mL の水中に添加した。55℃ にてジゾルバー翼で 1 時間攪拌した。ゼラチン、5 g を添加し、さらに 20 分間攪拌を行い、色素分散物 c-1 を得た。

【0150】

【化9】

増感色素6



【0151】

カチオン性色素分散物 b-1, b-2, b-3 と b-4 の結果の比較から濃い濃度のカチオン性色素の水系分散物を得るのに、本発明の無機塩の添加が極めて有効であることがわかる。カチオン性色素分散物 b-4 と b-5 の結果の比較から有機溶媒を使用すれば濃い濃度のカチオン性色素の水系分散物が得られることがわかる。カチオン性色素分散物 b-1 と b-6 の結果の比較からカチオン性増感色素の対イオンの選択が本発明において分散物を得るのに重要であることがわかる。

【0152】

(1-2) 本発明の増感色素が多層吸着した乳剤の製造法について説明する。

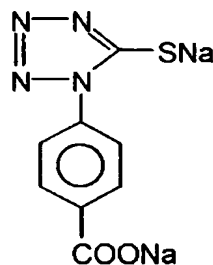
(増感色素が多層吸着した乳剤の調製)

平均円相当径 2.1 μm , 平均厚み 0.11 μm , 平均アスペクト比 19 の沃臭化銀平板粒子乳剤を 60℃ に昇温し、実施例 1 で調製した色素分散物 a-1 を飽和被覆量の 80% 添加した。チオ硫酸ナトリウム, N, N-ジメチルセレノ尿素, チオシアン酸カリウム, 塩化金酸を順次添加し金-硫黄-セレン増感を施した。かぶり防止剤 1 を添加した後、温度を 40℃ に降温した。

【0153】

【化10】

かぶり防止剤1



【0154】

40℃で実施例1で調製した色素分散物b-1～b-5を飽和被覆量の50%添加した。20分後に実施例1で調製した色素分散物c-1を飽和被覆量の55%添加した。各々の乳剤を乳剤1～5とした。

【0155】

乳剤1～5の色素吸着量を以下のようにして求めた。液体乳剤を4000rpmで10分間遠心沈降させ、沈殿を凍結乾燥した後、沈殿0.02gを10%チオ硫酸ナトリウム水溶液25mL、DMF12.5mLとメタノールを加えて50mLにした。この溶液を高速クロマトグラフィーで分析し、色素濃度を定量して求めた。

【0156】

下塗り層を設けてある三酢酸セルロースフィルム支持体の下記表1に示すような塗布条件で上記の化学増感を施した乳剤を保護層を設けて塗布し、試料No. 1～5を作成した。同じ乳剤を40℃で24時間溶解した状態で経時させた後、同様に塗布し、試料No. 6～10を作成した。

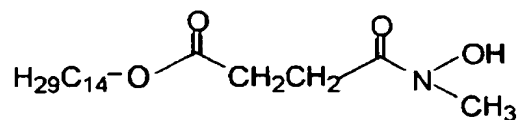
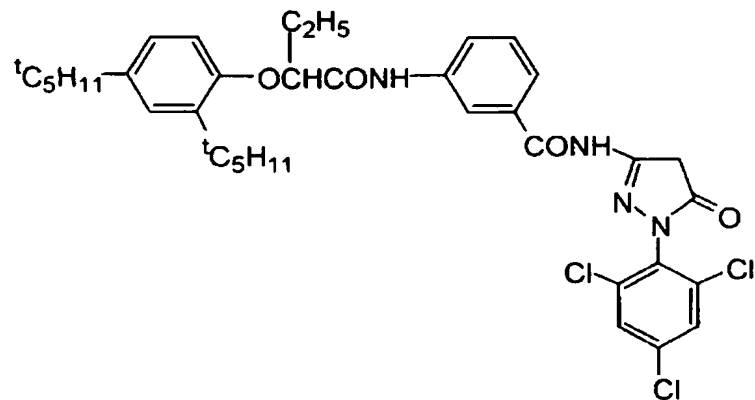
【0157】

【表 1】

表 1 乳剤塗布条件

(1) 乳剤層

・ 乳剤…各種の乳剤

(銀 2.1×10^{-2} モル/ m^2)・ カプラー (1.5×10^{-3} モル/ m^2)(1.1×10^{-4} モル/ m^2)・ トリクレシルフォスフェート (1.10g/ m^2)・ ゼラチン (2.30g/ m^2)

(2) 保護層

・ 2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ- s -

トリアジンナトリウム塩 (0.08g/ m^2)・ ゼラチン (1.80g/ m^2)

【0158】

これらの試料を40℃、相対湿度70%の条件下に14時間放置した。その後、富士フィルム(株)製ゼラチンフィルターSC-50と連続ウェッジを通して

1/100秒間露光した。

富士写真フィルム（株）製ネガプロセサーFP-350を用い、以下に記載の方法で（液の累積補充量がその母液タンク容量の3倍になるまで）処理した。

【0159】

（処理方法）

工 程	処理時間	処理温度	補充量*
発色現像	3分15秒	38℃	45mL
漂 白	1分00秒	38℃	20mL
漂白液オーバーフローは漂白定着 タンクに全量流入			
漂白定着	3分15秒	38℃	30mL
水洗（1）	40秒	35℃	（2）から（1）への向流配管方式
水洗（2）	1分00秒	35℃	30mL
安 定	40秒	38℃	20mL
乾 燥	1分15秒	55℃	

*補充量は35mm幅1.1m長さ当たり（24Ex. 1本相当）

【0160】

次に、処理液の組成を記す。

（発色現像液）	タンク液（g）	補充液（g）
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0	1.1
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	2.0	2.0
亜硫酸ナトリウム	4.0	4.4
炭酸カリウム	30.0	37.0
臭化カリウム	1.4	0.7
沃化カリウム	1.5mg	—
ヒドロキシアミン硫酸塩	2.4	2.8
4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ] -2-メチルアニリン硫酸塩	4.5	5.5

水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.10

【0161】

(漂白液) タンク液、補充液共通 (単位 g)

エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	120.0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10.0
臭化アンモニウム	100.0
硝酸アンモニウム	10.0
漂白促進剤	0.005 モル
(CH ₃) ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -S-S-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂ · 2HCl	
アンモニア水 (27%)	15.0 mL
水を加えて	1.0 L
pH (アンモニア水と硝酸にて調整)	6.3

【0162】

(漂白定着液) タンク液 (g) 補充液 (g)

エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	50.0	—
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	5.0	2.0
亜硫酸ナトリウム	12.0	20.0
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (700 g/L)	240.0 mL	400.0 mL
アンモニア水 (27%)	6.0 mL	—
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH (アンモニア水と酢酸にて調整)	7.2	7.3

【0163】

(水洗液) タンク液、補充液共通

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂 (ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B) と、OH型アニオン交換樹脂 (同アンバーライトIR-400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度

を 3 mg/L 以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム 20 mg/L と硫酸ナトリウム 0.15 g/L を添加した。この液の pH は 6.5 ~ 7.5 の範囲にあった。

【0164】

(安定液) タンク液、補充液共通 (単位 g)

p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.03
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル (平均重合度 10)	0.2
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05
1, 2, 4-トリアゾール	1.3
1, 4-ビス (1, 2, 4-トリアゾール-1- イルメチル) ピペラジン	0.75
水を加えて	1.0 L
pH	8.5

【0165】

処理済みの試料を緑色フィルターで濃度測定し、かぶりプラス 0.2 の濃度での感度値を求めた。結果をまとめて表 2 に示す。

【0166】

【表 2】

表 2

試料 No.	乳剤	カチオン性色素分散物	経時有/無	色素吸着量 (%)	かぶり	感度
1 (本発明)	Em-1	b-1	無	179	0.24	154
2 (本発明)	Em-2	b-2	無	170	0.24	151
3 (本発明)	Em-3	b-3	無	155	0.25	130
4 (本発明)	Em-4	b-4	無	121	0.27	118
5 (比較例)	Em-5	b-5	無	85	0.30	100
6 (本発明)	Em-1	b-1	有	179	0.24	154
7 (本発明)	Em-2	b-2	有	170	0.24	151
8 (本発明)	Em-3	b-3	有	153	0.25	130
9 (本発明)	Em-4	b-4	有	117	0.28	111
10 (比較例)	Em-5	b-5	有	80	0.33	93

【0167】

表2の結果から明らかなように、本発明の製造方法であるカチオン性増感色素の水系分散物の添加により、増感色素の吸着量が増加し、増感色素の多層吸着で高感度が得られる。色素分散物の濃度が低いと、または有機溶媒を含有すると増感色素の吸着量が減少し、増感色素の多層吸着での感度ゲインが減少する。さら

に本発明の製造方法であるカチオン性増感色素の水系分散物の添加により、乳剤を溶解して経時させた時の感度とかぶりの変動が少なく安定性に優れた乳剤が得られることがわかる。

【0168】

(実施例2)

増感色素の水系分散物を得る方法について、さらに詳しく説明する。

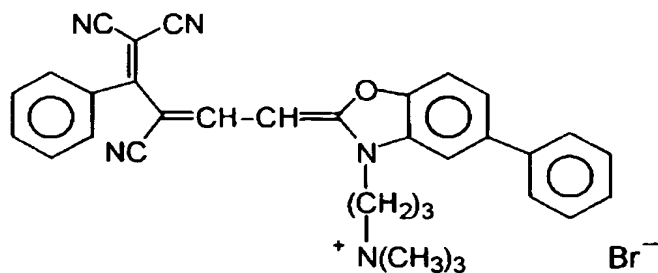
(2層目以降の色素分散物 d-1 の調製)

増感色素 7, 1.2 g と硝酸カリウム 0.7 g を 86 mL の水中に添加した。0.2 ミリ径のジルコニアビーズ 200 g を添加しサンドグラインダーミルにて 45℃ で 2 時間分散を行った。ジルコニアビーズを分離したところ、色素が沈降し色素分散物を得られなかった。界面活性剤 1, 0.37 g と有機溶媒 1, 1.2 を添加することにより、色素分散物 d-1 を得た。

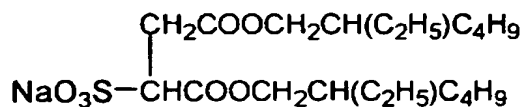
【0169】

【化11】

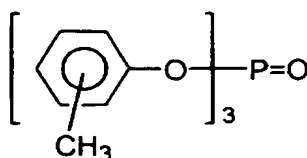
増感色素 7



界面活性剤 1



有機溶媒 1



【0170】

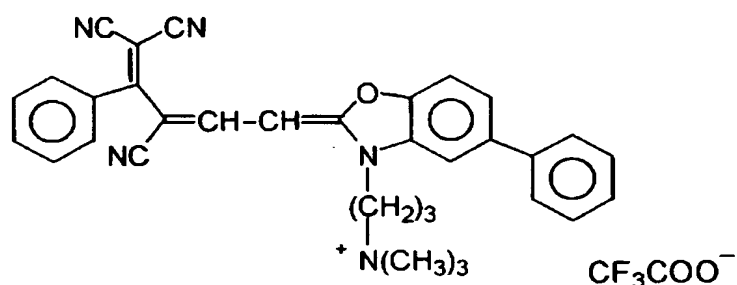
(2層目以降の色素分散物 d-2 の調製)

増感色素 8, 1.2 g と硝酸カリウム 0.7 g を 86 mL の水中に添加した。
0.2 ミリ径のジルコニアビーズ 200 g を添加しサンドグライNDERミルにて
45℃で2時間分散を行った。ジルコニアビーズを分離し色素分散物 d-2 を得
た。

【0171】

【化12】

増感色素 8



【0172】

カチオン性色素分散物 d-1 と d-2 の結果の比較から、カチオン性増感色素
の対イオンを選択することにより界面活性剤および／または有機溶媒を使用せず
に高濃度のカチオン性色素の水系分散物を得ることができることがわかる。

【0173】

実施例 1 の増感色素分散物 b-1 のかわりに d-1 と d-2 を用いて、実施例
1 と同様にして乳剤 11 と 12 を調製した。実施例 1 と同様の評価を行い、表 3
の結果を得た。

【0174】

【表 3】

表 3

試料 No.	乳剤	カチオン性色素分散物	経時有/無	色素吸着量(%)	かぶり	感度
11(比較例)	Em-11	d-1	無	76	0.30	93
12(本発明)	Em-12	d-2	無	173	0.24	147
13(比較例)	Em-11	d-1	有	70	0.31	85
14(本発明)	Em-12	d-2	有	170	0.24	142

【0175】

表3の結果から明らかなように、界面活性剤および／または有機溶媒を使用した水系分散物を用いると増感色素の吸着量が減少し、増感色素の多層吸着での感度ゲインが減少する。さらに本発明によるカチオン性増感色素の水系分散物の添加により、乳剤を溶解して経時させた時の感度とかぶりの変動が少なく安定性に

優れた乳剤が得られることがわかる。

【0176】

(実施例3)

多層カラー写真感光材料における本発明の乳剤の効果を示す。

【0177】

1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。

ポリエチレン-2, 6-ナフタレートポリマー100質量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P. 326 (チバ・ガイギーCiba-Geigy社製) 2質量部とを乾燥した後、300℃にて熔融後、T型ダイから押し出し、140℃で3.3倍の縦延伸を行い、続いて130℃で3.3倍の横延伸を行い、さらに250℃で6秒間熱固定して厚さ90 μ mのPEN (ポリエチレンナフタレート) フィルムを得た。なおこのPENフィルムにはブルー染料、マゼンタ染料及びイエロー染料 (公開技法: 公技番号94-6023号記載のI-1、I-4、I-6、I-24、I-26、I-27、II-5) を適当量添加した。さらに、直径20cmのステンレス巻き芯に巻き付けて、110℃、48時間の熱履歴を与え、巻き癖のつきにくい支持体とした。

【0178】

2) 下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV放電処理、さらにグロー放電処理をした後、それぞれの面にゼラチン0.1g/m²、ソウジウム α -スルホジ-2-エチルヘキシルサクシネート0.01g/m²、サリチル酸0.04g/m²、p-クロロフェノール0.2g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂0.012g/m²、ポリアミド-エピクロルヒドリン重縮合物0.02g/m²の下塗液を塗布して(10cc/m²、バーコーター使用)、下塗層を延伸時高温面側に設けた。乾燥は115℃、6分実施した(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃となっている)。

【0179】

3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面にバック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層さらに滑り層を塗設した。

【0180】

3-1) 帯電防止層の塗設

平均粒径 $0.005\ \mu\text{m}$ の酸化スズ-酸化アンチモン複合物の比抵抗は $5\ \Omega \cdot \text{cm}$ の微粒子粉末の分散物 (2次凝集粒子径約 $0.08\ \mu\text{m}$) を $0.2\ \text{g}/\text{m}^2$ 、ゼラチン $0.05\ \text{g}/\text{m}^2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO})_2\text{CH}_2$ $0.02\ \text{g}/\text{m}^2$ 、ポリ (重合度 10) オキシエチレン-p-ノニルフェノール $0.005\ \text{g}/\text{m}^2$ 及びレゾルシンと塗布した。

【0181】

3-2) 磁気記録層の塗設

3-ポリ (重合度 15) オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン (15 質量%) で被覆処理されたコバルト- γ -酸化鉄 (比表面積 $43\ \text{m}^2/\text{g}$ 、長軸 $0.14\ \mu\text{m}$ 、単軸 $0.03\ \mu\text{m}$ 、飽和磁化 $89\ \text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3} = 6/94$ 、表面は酸化アルミ酸化珪素で酸化鉄の 2 質量% で処理されている) $0.06\ \text{g}/\text{m}^2$ をジアセチルセルロース $1.2\ \text{g}/\text{m}^2$ (酸化鉄の分散はオープンニードとサンドミルで実施した)、硬化剤として $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{OCONH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NCO})_3$ $0.3\ \text{g}/\text{m}^2$ を、溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンを用いてバーコーターで塗布し、膜厚 $1.2\ \mu\text{m}$ の磁気記録層を得た。マット剤としてシリカ粒子 ($0.3\ \mu\text{m}$) と 3-ポリ (重合度 15) オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン (15 質量%) で処理被覆された研磨剤の酸化アルミ ($0.15\ \mu\text{m}$) をそれぞれ $10\ \text{mg}/\text{m}^2$ となるように添加した。乾燥は 115°C 、6 分実施した (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115°C)。X-ライト (ブルーフィルター) での磁気記録層の DB の色濃度増加分は約 0.1、また磁気記録層の飽和磁化モーメントは $4.2\ \text{Am}^2/\text{kg}$ 、保磁力 $7.3 \times 10^4\ \text{A}/\text{m}$ 、角形比は 65% であった。

【0182】

3-3) 滑り層の調製

ジアセチルセルロース ($25\ \text{mg}/\text{m}^2$)、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{CO}$

OC₄₀H₈₁ (化合物 a, 6 mg/m²) / C₅₀H₁₀₁O (CH₂CH₂O)₁₆H (化合物 b, 9 mg/m²) 混合物を塗布した。なお、この混合物は、キシレン/プロピレンモノメチルエーテル (1/1) 中で 105℃ で溶融し、常温のプロピレンモノメチルエーテル (10 倍量) に注加分散して作製した後、アセトン中で分散物 (平均粒径 0.01 μm) にしてから添加した。マット剤としてシリカ粒子 (0.3 μm) と研磨剤の 3-ポリ (重合度 15) オキシエチレンプロピルオキシトリメトキシシラン (15 質量%) で被覆された酸化アルミ (0.15 μm) をそれぞれ 15 mg/m² となるように添加した。乾燥は 115℃、6 分行った (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115℃)。滑り層は、動摩擦係数 0.06 (5 mm φ のステンレス硬球、荷重 100 g、スピード 6 cm/分)、静摩擦係数 0.07 (クリップ法)、また後述する乳剤面と滑り層の動摩擦係数も 0.12 と優れた特性であった。

【0183】

4) 感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の反対側に、下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガ感光材料である試料 301 を作成した。

【0184】

(感光層の組成)

各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

E x C : シアンカプラー	UV : 紫外線吸収剤
E x M : マゼンタカプラー	H B S : 高沸点有機溶剤
E x Y : イエローカプラー	H : ゼラチン硬化剤

(具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式が挙げられている)

各成分に対応する数字は、g/m² 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

【0185】

第 1 層 (第 1 ハレーション防止層)

黒色コロイド銀

銀 0.10

ゼラチン	0.66
ExM-1	0.048
Cpd-2	0.001
F-8	0.001
HBS-1	0.090
HBS-2	0.010

【0186】

第2層 (第2ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.10
ゼラチン		0.80
ExM-1		0.057
ExF-1		0.002
F-8		0.001
HBS-1		0.090
HBS-2		0.010

【0187】

第3層 (中間層)

ExC-2	0.010
Cpd-1	0.086
UV-2	0.029
UV-3	0.052
UV-4	0.011
HBS-1	0.100
ゼラチン	0.60

【0188】

第4層 (低感度赤感乳剤層)

Em-M	銀	0.42
Em-N	銀	0.52
Em-O	銀	0.10

E x C - 1	0. 2 2 2
E x C - 2	0. 0 1 0
E x C - 3	0. 0 7 2
E x C - 4	0. 1 4 8
E x C - 5	0. 0 0 5
E x C - 6	0. 0 0 8
E x C - 8	0. 0 7 1
E x C - 9	0. 0 1 0
U V - 2	0. 0 3 6
U V - 3	0. 0 6 7
U V - 4	0. 0 1 4
C p d - 2	0. 0 1 0
C p d - 4	0. 0 1 2
H B S - 1	0. 2 4 0
H B S - 5	0. 0 1 0
ゼラチン	1. 5 0

【 0 1 8 9 】

第 5 層 (中感度赤感乳剤層)

E m - L	銀	0. 3 8
E m - M	銀	0. 2 8
E x C - 1		0. 1 1 1
E x C - 2		0. 0 3 9
E x C - 3		0. 0 1 8
E x C - 4		0. 0 7 4
E x C - 5		0. 0 1 9
E x C - 6		0. 0 2 4
E x C - 8		0. 0 1 0
E x C - 9		0. 0 2 1
C p d - 2		0. 0 2 0

C p d - 4	0. 0 2 1
H B S - 1	0. 1 2 9
ゼラチン	0. 8 5

【0190】

第6層（高感度赤感乳剤層）

Em - K	銀	1. 4 0
E x C - 1		0. 1 2 2
E x C - 6		0. 0 3 2
E x C - 8		0. 1 1 0
E x C - 9		0. 0 0 5
E x C - 1 0		0. 1 5 9
C p d - 2		0. 0 6 8
C p d - 4		0. 0 1 5
H B S - 1		0. 4 4 0
ゼラチン		1. 5 1

【0191】

第7層（中間層）

C p d - 1	0. 0 8 1
C p d - 6	0. 0 0 2
固体分散染料 E x F - 4	0. 0 1 5
H B S - 1	0. 0 4 9
ポリエチルアクリレートラテックス	0. 0 8 8
ゼラチン	0. 8 0

【0192】

第8層（重層効果ドナー層（赤感層へ重層効果を与える層））

Em - E	銀	0. 4 0
C p d - 4		0. 0 1 0
E x M - 2		0. 0 8 2
E x M - 3		0. 0 0 6

E x M - 4	0 . 0 2 6
E x Y - 1	0 . 0 1 0
E x Y - 4	0 . 0 4 0
E x C - 7	0 . 0 0 7
H B S - 1	0 . 2 0 3
H B S - 3	0 . 0 0 3
H B S - 5	0 . 0 1 0
ゼラチン	0 . 5 2

【 0 1 9 3 】

第 9 層 (低感度緑感乳剤層)

E m - H	銀	0 . 1 5
E m - I	銀	0 . 2 3
E m - J	銀	0 . 2 6
E x M - 2		0 . 3 8 8
E x M - 3		0 . 0 4 0
E x Y - 1		0 . 0 0 3
E x Y - 3		0 . 0 0 2
E x C - 7		0 . 0 0 9
H B S - 1		0 . 3 3 7
H B S - 3		0 . 0 1 8
H B S - 4		0 . 2 6 0
H B S - 5		0 . 1 1 0
C p d - 5		0 . 0 1 0
ゼラチン		1 . 4 5

【 0 1 9 4 】

第 1 0 層 (中感度緑感乳剤層)

E m - G	銀	0 . 3 0
E m - H	銀	0 . 1 2
E x M - 2		0 . 0 8 4

E x M-3	0. 0 1 2
E x M-4	0. 0 0 5
E x Y-3	0. 0 0 2
E x C-6	0. 0 0 3
E x C-7	0. 0 0 7
E x C-8	0. 0 0 8
H B S-1	0. 0 9 6
H B S-3	0. 0 0 2
H B S-5	0. 0 0 2
C p d-5	0. 0 0 4
ゼラチン	0. 4 2

【0195】

第11層（高感度緑感乳剤層）

E m-1（実施例1で調製）	銀	1. 2 0
E x C-6		0. 0 0 2
E x C-8		0. 0 1 0
E x M-1		0. 0 1 4
E x M-2		0. 0 2 3
E x M-3		0. 0 2 3
E x M-4		0. 0 0 5
E x M-5		0. 0 4 0
E x Y-3		0. 0 0 3
C p d-3		0. 0 0 4
C p d-4		0. 0 0 7
C p d-5		0. 0 1 0
H B S-1		0. 2 5 9
H B S-5		0. 0 2 0
ポリエチルアクリレートラテックス		0. 0 9 9
ゼラチン		1. 1 1 0

【0196】

第12層 (イエローフィルター層)

C p d - 1	0. 0 8 8
油溶性染料 E x F - 2	0. 0 5 1
固体分散染料 E x F - 8	0. 0 1 0
H B S - 1	0. 0 4 9
ゼラチン	0. 5 4

【0197】

第13層 (低感度青感乳剤層)

E m - B	銀	0. 5 0
E m - C	銀	0. 1 5
E m - D	銀	0. 1 0
E x C - 1		0. 0 2 4
E x C - 7		0. 0 1 1
E x Y - 1		0. 0 0 2
E x Y - 2		0. 9 5 6
E x Y - 4		0. 0 9 1
C p d - 2		0. 0 3 7
C p d - 3		0. 0 0 4
H B S - 1		0. 3 7 2
H B S - 5		0. 0 4 7
ゼラチン		2. 0 0

【0198】

第14層 (高感度青感乳剤層)

E m - A	銀	1. 2 2
E x Y - 2		0. 2 3 5
E x Y - 4		0. 0 1 8
C p d - 2		0. 0 7 5
C p d - 3		0. 0 0 1

HBS-1	0.087
ゼラチン	1.30

【0199】

第15層 (第1保護層)

沃臭化銀乳剤	銀	0.25
--------	---	------

(平均粒子サイズ: 等価球相当直径 0.07 μm)

UV-1	0.358
UV-2	0.179
UV-3	0.254
UV-4	0.025
F-11	0.008
S-1	0.078
ExF-5	0.0024
ExF-6	0.0012
ExF-7	0.0010
HBS-1	0.175
HBS-4	0.050
ゼラチン	1.80

【0200】

第16層 (第2保護層)

H-1	0.400
B-1 (直径 1.7 μm)	0.050
B-2 (直径 1.7 μm)	0.150
B-3	0.050
S-1	0.200
ゼラチン	0.75

【0201】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1 ないし W-5、B-4 ないし B-6、F-1

ないし F - 1 8 及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ルテニウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【 0 2 0 2 】

ハロゲン化銀乳剤 E m - A ~ E、G ~ O の特性を表 4 に示す。

【 0 2 0 3 】

【表 4 - 1】

表 4 (ハロゲン化銀乳剤 Em-A~E, G~O の粒子特性)

乳剤 No.	使用層	粒子形状	平均球 相当径 (μm)	平均投影面積(μm) 変動係数(%)	平均厚み(μm) 変動係数(%)	平均アス ペクト比	平板粒子が全 投影面積に占 める割合(%)
Em-A	高感度青感性層	(111)主表面平板粒子	1.6	5.2 26	0.101 29	51	97
Em-B	低感度青感性層	(111)主表面平板粒子	0.9	2.3 19	0.092 23	25	99
Em-C	低感度青感性層	(111)主表面平板粒子	0.5	0.9 18	0.103 19	8.7	99
Em-D	低感度青感性層	(100)主表面立方体粒子	0.2	0.2 7	0.2 7	1	0
Em-E	赤感性層に重層 効果を与える層	(111)主表面平板粒子	1.1	3.0 18	0.099 16	30	96
Em-G	中感度緑感性層	(111)主表面平板粒子	0.9	3.8 23	0.034 17	112	99
Em-H	低中感度緑感性層	(111)主表面平板粒子	0.6	1.8 20	0.044 13	41	99
Em-I	低感度緑感性層	(111)主表面平板粒子	0.5	1.2 21	0.058 13	21	97
Em-J	低感度緑感性層	(111)主表面平板粒子	0.4	1.0 17	0.043 12	23	96
Em-K	高感度赤感性層	(111)主表面平板粒子	1.2	5.4 18	0.040 15	135	99
Em-L	中感度赤感性層	(111)主表面平板粒子	0.9	3.6 23	0.038 16	95	99
Em-M	低中感度赤感性層	(111)主表面平板粒子	0.6	1.5 20	0.064 12	23	97
Em-N	低感度赤感性層	(111)主表面平板粒子	0.4	0.9 17	0.053 11	17	96
Em-O	低感度赤感性層	(111)主表面平板粒子	0.3	0.7 18	0.037 10	19	96

【0204】

【表 4 - 2】

表 4 (続き)

乳剤 No.	全投影面積の70%以上を占める粒子の特徴	粒子の構造の銀量比率(%)とハロゲン組成(粒子の中心から記載) < >内はエピタキシャル接合部
Em-A	フリンジ部高密度転位線を有する	(1%)AgBr/(10%)AgBr ₉₀ I ₁₀ /(60%)AgBr ₈₅ I ₁₅ /(12%)AgBr/(4%)AgI/(13%)AgBr
Em-B	フリンジ部高密度転位線を有する	(1%)AgBr/(20%)AgBr ₉₀ I ₁₀ /(50%)AgBr ₈₅ I ₁₅ /(6%)AgBr/(3%)AgI/(19%)AgBr
Em-C	フリンジ部と主表面に高密度転位線を有する	(15%)AgBr/(40%)AgBr ₇₃ I ₂₇ /(10%)AgBr/(2%)AgI/(33%)AgBr
Em-D	転位線が存在しない	(35%)AgBr/(25%)AgBr ₉₀ I ₁₀ /(1%)AgI/(39%)AgBr
Em-E	フリンジ部高密度転位線を有する	(8%)AgBr/(35%)AgBr ₇₃ I ₂₇ /(15%)AgBr/(4%)AgI/(38%)AgBr
Em-G	六角平板6頂点完全エピタキシャル接合を有する	(15%)AgBr/(67%)AgBr ₇₃ I ₂₇ /(15%)AgBr ₉₃ I ₇ /(3%)<AgBr ₇₀ Cl ₂₅ I ₅ >
Em-H	六角平板6頂点完全エピタキシャル接合を有する	(15%)AgBr/(65%)AgBr ₉₁ I ₉ /(15%)AgBr ₉₅ I ₅ /(5%)<AgBr ₈₀ Cl ₂₀ >
Em-I	六角平板6頂点完全エピタキシャル接合を有する	(82%)AgBr/(10%)AgBr ₉₅ I ₅ /(8%)<AgBr ₇₅ Cl ₂₀ I ₅ >
Em-J	六角平板1頂点エピタキシャル接合を有する	(78%)AgBr/(10%)AgBr ₉₅ I ₅ /(12%)<AgBr ₇₅ Cl ₂₀ I ₅ >
Em-K	六角平板6頂点完全エピタキシャル接合を有する	(7%)AgBr/(66%)AgBr ₇₃ I ₂₇ /(25%)AgBr ₈₆ I ₁₄ /(2%)<AgBr ₆₀ Cl ₃₀ I ₁₀ >
Em-L	六角平板6頂点完全エピタキシャル接合を有する	(15%)AgBr/(67%)AgBr ₇₃ I ₂₇ /(15%)AgBr ₉₃ I ₇ /(3%)<AgBr ₇₀ Cl ₂₅ I ₅ >
Em-M	六角平板6頂点完全エピタキシャル接合を有する	(15%)AgBr/(65%)AgBr ₉₁ I ₉ /(15%)AgBr ₉₅ I ₅ /(5%)<AgBr ₈₀ Cl ₂₀ >
Em-N	六角平板1頂点エピタキシャル接合を有する	(78%)AgBr/(10%)AgBr ₉₅ I ₅ /(12%)<AgBr ₇₅ Cl ₂₀ I ₅ >
Em-O	六角平板1頂点エピタキシャル接合を有する	(78%)AgBr/(10%)AgBr ₉₅ I ₅ /(12%)<AgBr ₇₀ Cl ₂₀ I ₁₀ >

【0205】

【表 4 - 3】

表 4 (続き)

乳剂 No.	平均活化銀含有率(モル%) 粒子間変動係数(%)	表面活化銀 含有率(モル%)	平均塩化銀含有率(モル%) 粒子間変動係数(%)	表面塩化銀 含有率(モル%)	双晶面間隔(μm) 変動係数(%)	側面における(100) 面比率(%)
Em-A	14 17	8	0	0	0.013 25	21
Em-B	12.5 22	7	0	0	0.011 18	32
Em-C	3.2 15	2	0	0	0.011 22	18
Em-D	3.5 8	0.9	0	0	-	-
Em-E	5.1 9	3.5	0	0	0.010 22	3
Em-G	3.2 7	6	0.8 <10	2	0.008 18	10
Em-H	1.4 7	4	1 <10	3	0.008 18	12
Em-I	0.9 8	4	1.6 <10	5	0.008 18	25
Em-J	1.1 8	4	2.4 8	7	0.008 18	17
Em-K	5.7 9	12	0.6 <10	2	0.008 18	8
Em-L	3.2 7	6	0.8 <10	2	0.008 18	10
Em-M	1.4 7	4	1 <10	3	0.008 18	12
Em-N	1.1 8	4	2.4 8	7	0.008 18	17
Em-O	1.7 8	4	2.4 8	7	0.008 18	22

【0206】

【表 4-4】

表 4 (続き)

乳剤 No.	増感色素	ドーパント	化学増感、かぶり防止剤等
Em-A	ExS-1, 2	K_2InCl_6	前述特許記載の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-B	ExS-1, 2	K_2InCl_6	前述特許記載の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-C	ExS-1, 2	K_2RhCl_6, K_2InCl_6	前述特許記載の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-D	ExS-1, 2	K_2InCl_6	前述特許記載の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-E	ExS-3, 4	$K_2InCl_6, K_2InCl_5(H_2O), K_4Fe(CN)_6$	前述特許記載の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-G	ExS-3, 5, 6, 7, 8	$K_2InCl_6, K_2InCl_5(H_2O), K_4Ru(CN)_6$	前述特許記載の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-H	ExS-3, 5, 6, 7, 8	$K_2InCl_6, K_2InCl_5(H_2O), K_4Ru(CN)_6$	前述特許記載の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-I	ExS-3, 5, 6, 7, 8	$K_2InCl_6, K_2InCl_5(H_2O), K_4Ru(CN)_6$	前述特許記載の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-J	ExS-3, 5, 6, 7, 8	$K_2InCl_6, K_2InCl_5(H_2O), K_4Ru(CN)_6$	前述特許記載の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-K	ExS-9, 10, 11	$K_2InCl_6, K_2InCl_5(H_2O), K_4Ru(CN)_6$	前述特許記載の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-L	ExS-9, 10, 11	$K_2InCl_6, K_2InCl_5(H_2O), K_4Ru(CN)_6$	前述特許記載の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-M	ExS-9, 10, 11	$K_2InCl_6, K_2InCl_5(H_2O), K_4Ru(CN)_6$	前述特許記載の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-N	ExS-9, 10, 11	$K_2InCl_6, K_2InCl_5(H_2O), K_4Ru(CN)_6$	前述特許記載の内容を適宜選択、組み合わせた。
Em-O	ExS-9, 10, 11	$K_2InCl_6, K_2InCl_5(H_2O), K_4Ru(CN)_6$	前述特許記載の内容を適宜選択、組み合わせた。

【0207】

これらの乳剤は以下に記載の特許の本文および/または実施例記載の内容を基に適宜選択、組合せ、および/または変更して調製した。

乳剤の構造、化学増感、分光増感等については特に欧州特許第573649B1号、特許第2912768号、特開平11-249249号、特開平11-295832号、特開平11-72860号、

米国特許第5985534号、米国特許第5965343号、特許第3002715号、特許第3045624号、特許第3045623号、特開2000-275771号、米国特許第6172110号、特開2000-321702号、特開2000-321700号、特開2000-321698号、米国特許第6153370号、特開2001-92065号、特開2001-92064号、特開2000-92059号、特開2001-147501号、米国特許出願公開2001/0006768A1号、特開2001-228572号、特開2001-255613号、特開2001-264911号、米国特許第6280920B1号、特開2001-264912号、特開2001-281778号、米国特許出願公開2001/003143A1号等の記載内容を基にした。

【 0 2 0 8 】

乳剤の製造法については特許第2878903号、特開平11-143002号、特開平11-143003号、特開平11-174612号、米国特許第5925508号、米国特許第5955253号、特開平11-327072号、米国特許第5989800号、特許第3005382号、特許第3014235号、欧州特許第04315858B1号、米国特許第6040127号、特許第3049647号、特許第3045622号、特許第3066692号、欧州特許第0563708B1号、特許第3091041号、特開2000-338620号、特開2001-83651号、特開2001-75213号、特開2001-100343号、米国特許第6251577B1号、欧州特許第0563701B1号、特開2001-281780号、米国特許出願公開2001/0036606A1号等の記載内容を基にした。

【 0 2 0 9 】

有機固体分散染料の分散物の調製

下記、E x F - 4 を次の方法で分散した。即ち、水 2 1 . 7 m L 及び 5 % 水溶液の p - オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ソーダ 3 m L 並びに 5 % 水溶液の p - オクチルフェノキシポリオキシエチレンエーテル（重合度 1 0 ） 0 . 5 g とを 7 0 0 m L のポットミルに入れ、染料 E x F - 3 を 5 . 0 g と酸化ジルコニウムビーズ（直径 1 m m ） 5 0 0 m L を添加して内容物を 2 時間分散した。この分散には中央工機製の B O 型振動ボールミルを用いた。分散後、内容物を取り出し、1 2 . 5 % ゼラチン水溶液 8 g に添加し、ビーズを濾過して除き、染料のゼラチン分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は 0 . 4 4 μ m であった。

【 0 2 1 0 】

油溶性染料 E x F - 2 は欧州特許出願公開（E P）第 5 4 9 , 4 8 9 A 号明細

書の実施例 1 に記載の微小析出 (M i c r o p r e c i p i t a t i o n) 分散方法により分散した。平均粒径は 0 . 0 6 μ m であった。

【 0 2 1 1 】

E x F - 8 の固体分散物を以下の方法で分散した。

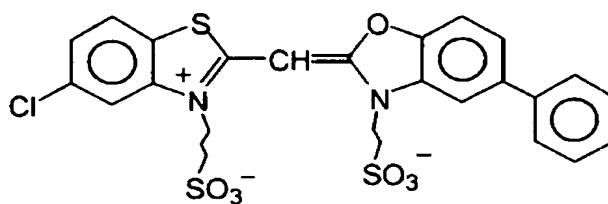
水を 1 8 % 含む E x F - 8 のウェットケーキ 2 8 0 0 g に 4 0 0 0 g の水及び W - 2 の 3 % 溶液を 3 7 6 g 加えて攪拌し、E x F - 8 の濃度 3 2 % のスラリーとした。次にアイメックス (株) 製ウルトラビスコミル (U V M - 2) に平均粒径 0 . 5 m m のジルコニアビーズを 1 7 0 0 m L 充填し、スラリーを通して周速約 1 0 m / s e c 、吐出量 0 . 5 L / m i n で 8 時間粉碎した。平均粒径は 0 . 4 5 μ m であった。

【 0 2 1 2 】

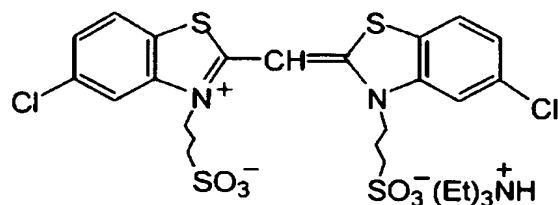
上記各層の形成に用いた化合物は、以下に示すとおりである。

【化 13】

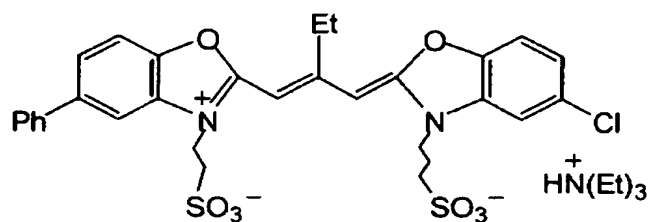
ExS-1



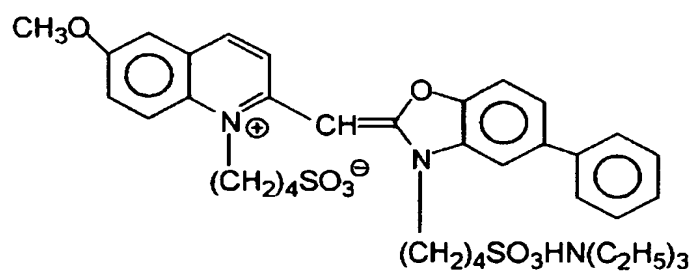
ExS-2



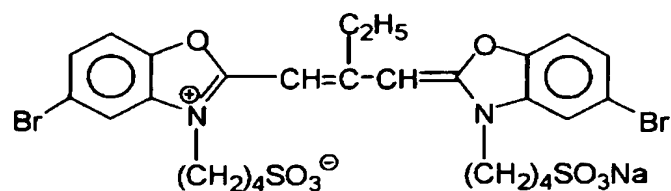
ExS-3



ExS-4



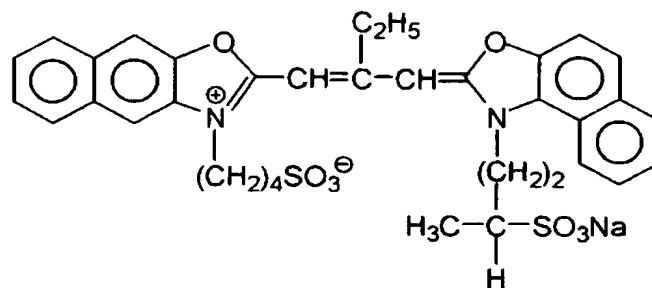
ExS-5



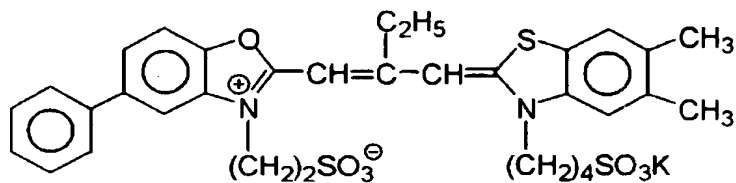
【0213】

【化 14】

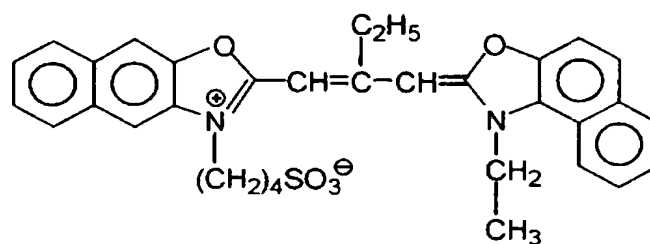
ExS-6



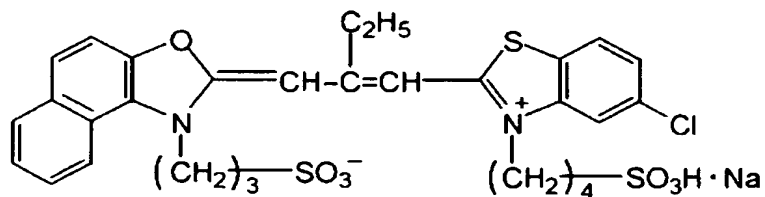
ExS-7



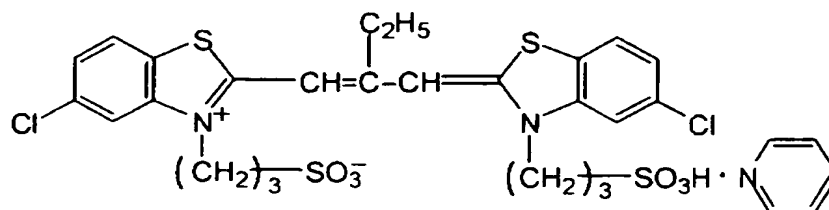
ExS-8



ExS-9



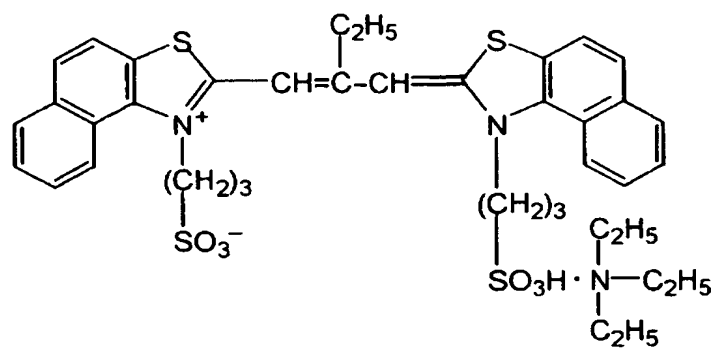
ExS-10



【 0 2 1 4 】

【化 15】

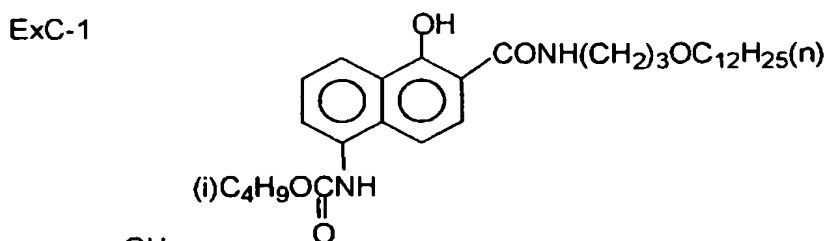
ExS-11



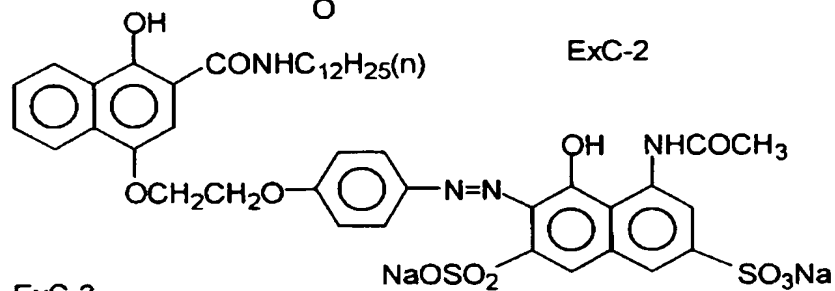
【0215】

【化 16】

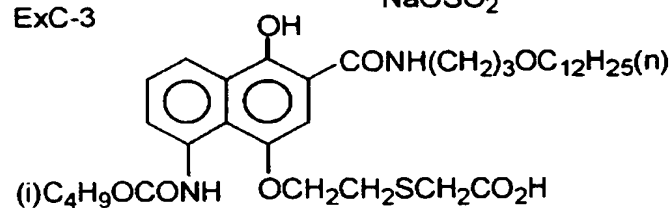
ExC-1



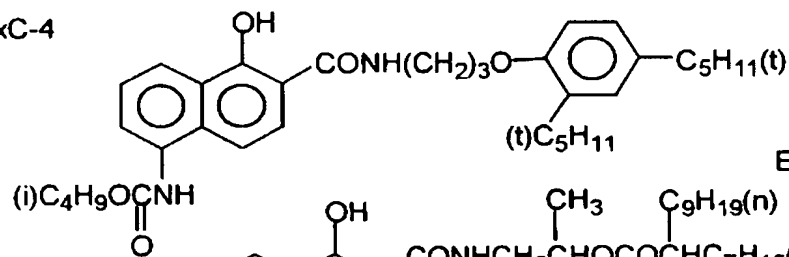
ExC-2



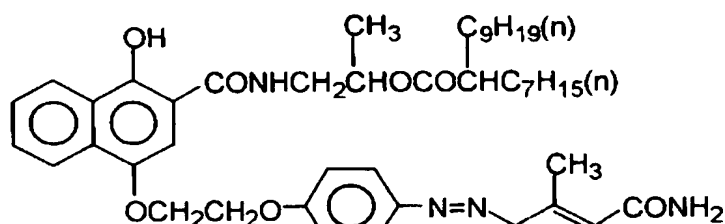
ExC-3



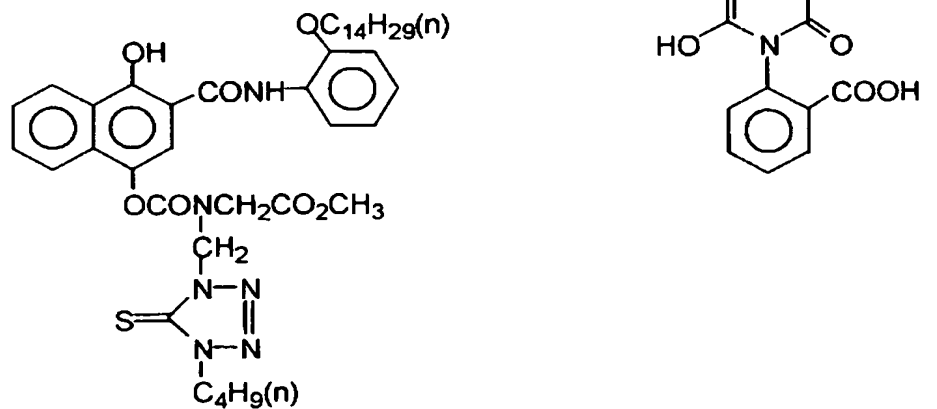
ExC-4



ExC-5



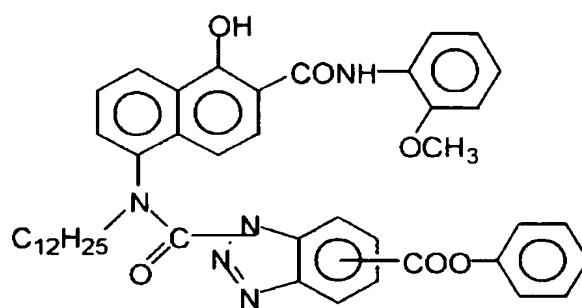
ExC-6



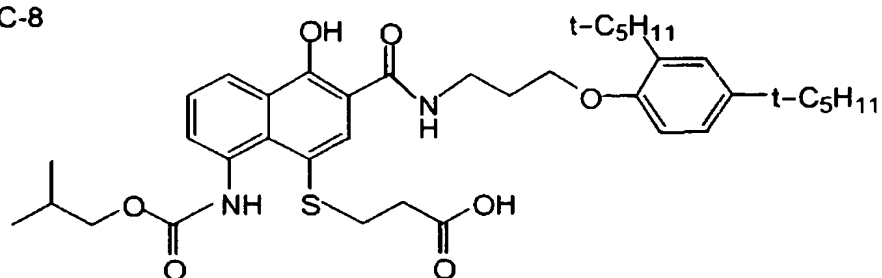
【0216】

【化 17】

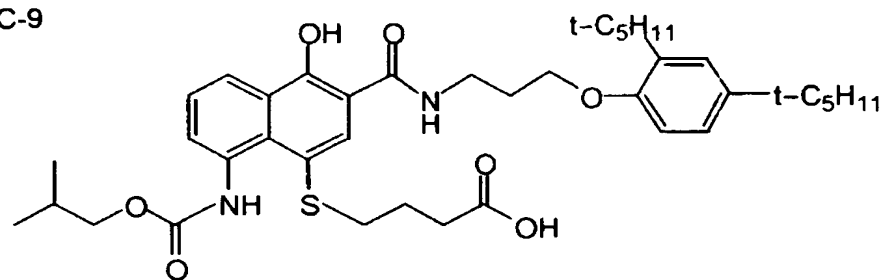
EXC-7



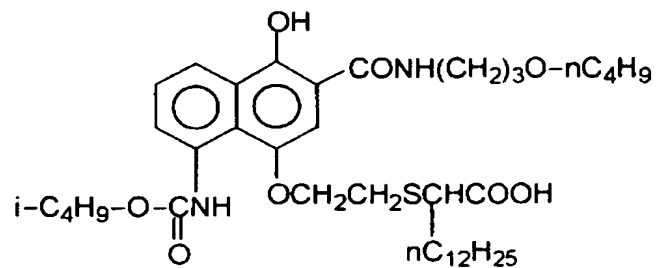
ExC-8



ExC-9

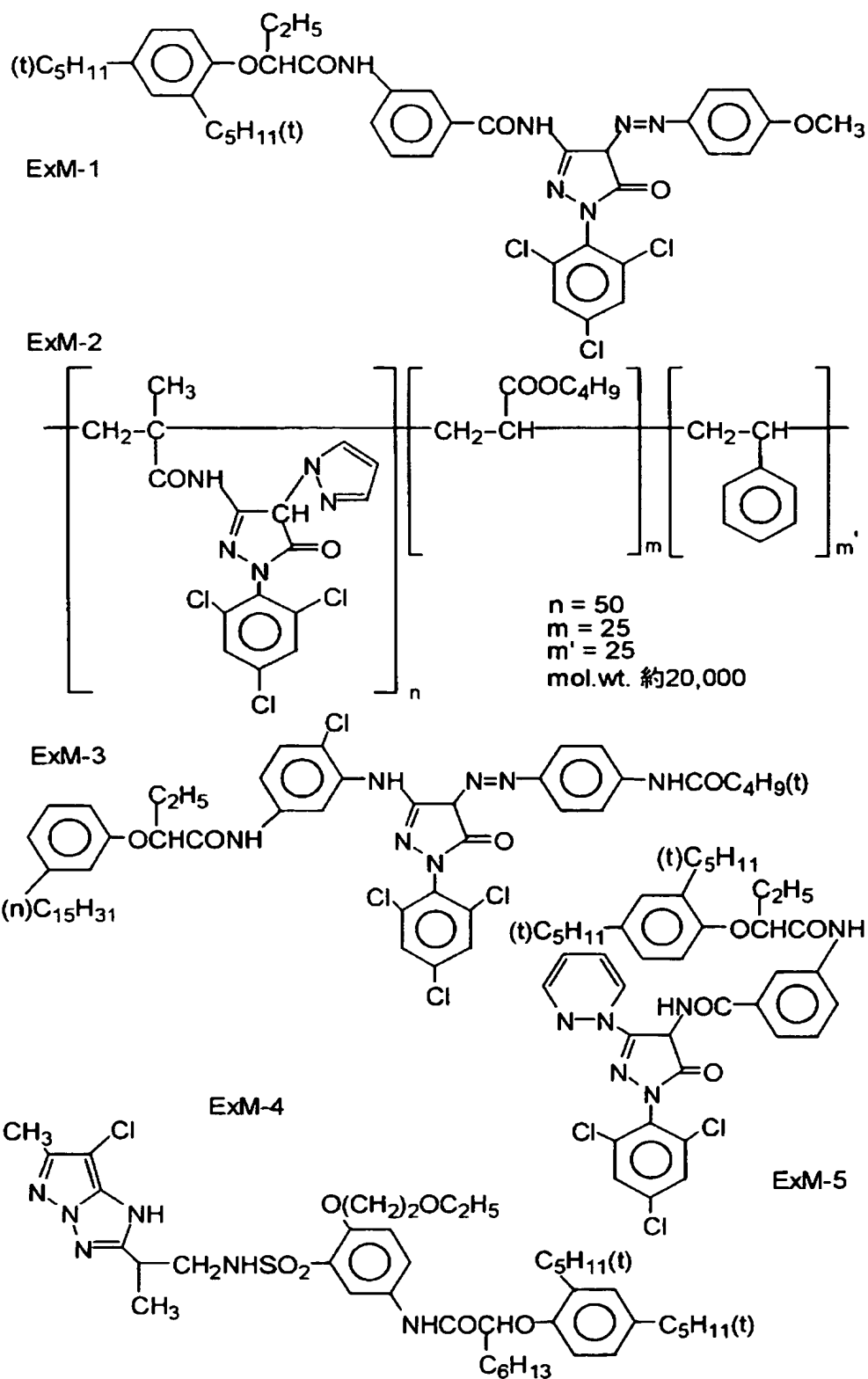


ExC-10



【0217】

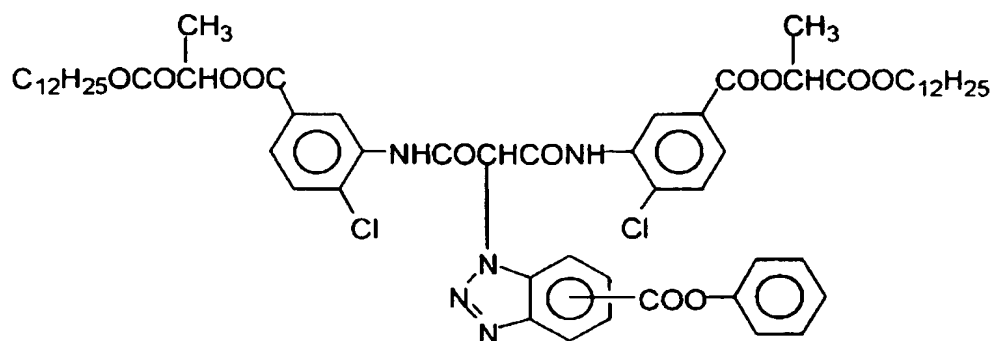
【化18】



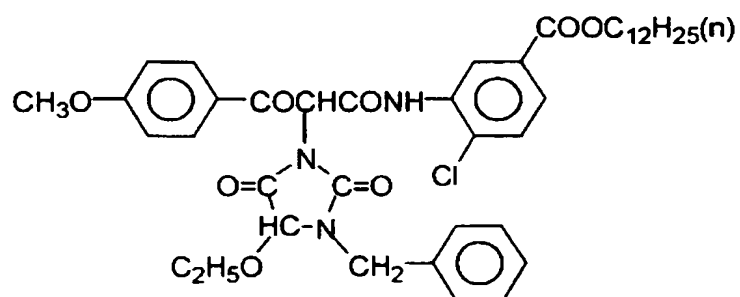
【0218】

【化 19】

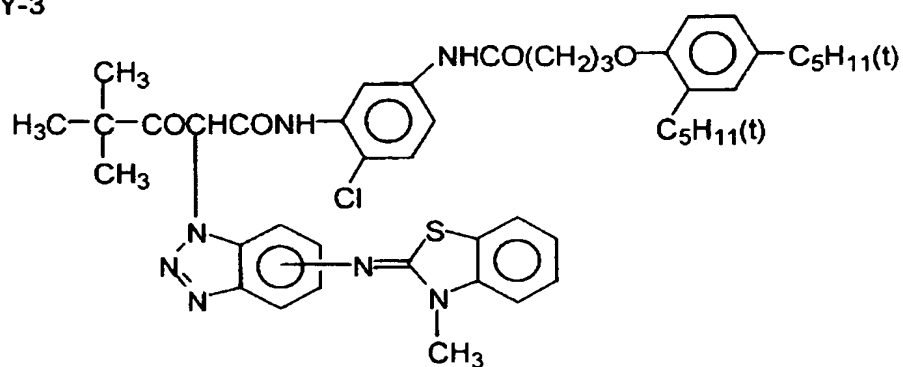
ExY-1



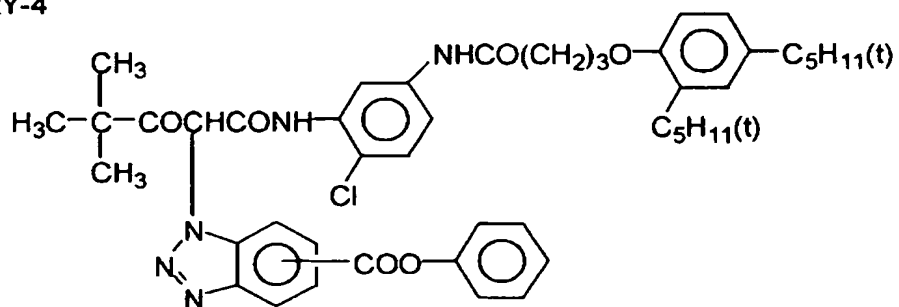
ExY-2



ExY-3



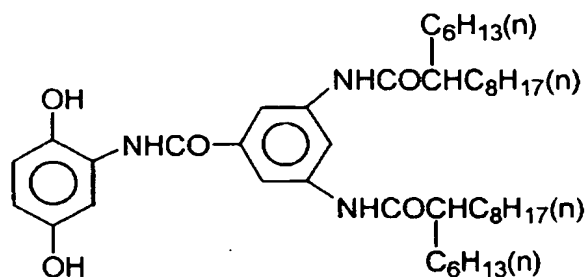
ExY-4



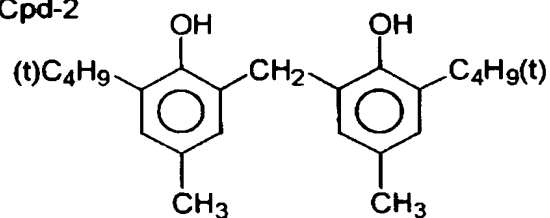
【0219】

【化 20】

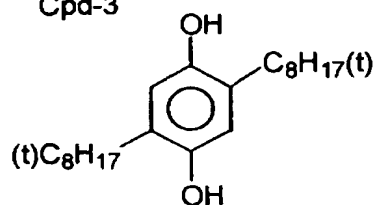
Cpd-1



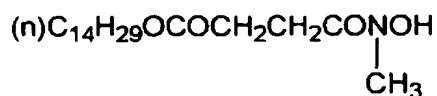
Cpd-2



Cpd-3

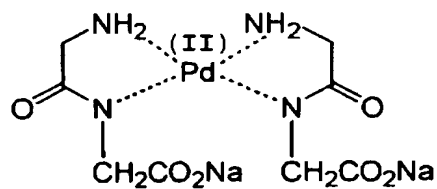
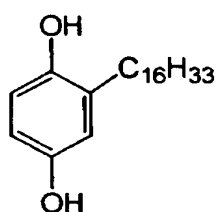


Cpd-4

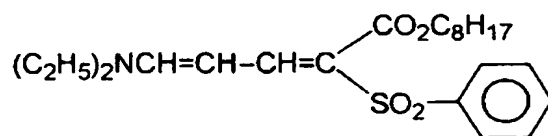


Cpd-6

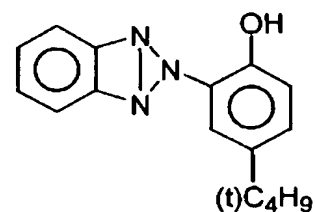
Cpd-5



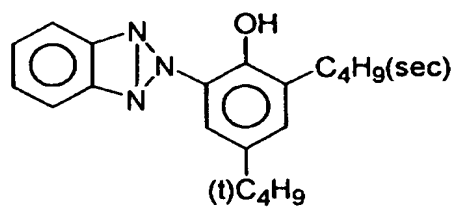
UV-1



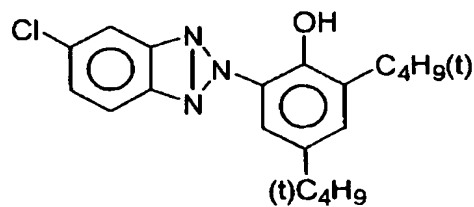
UV-2



UV-3

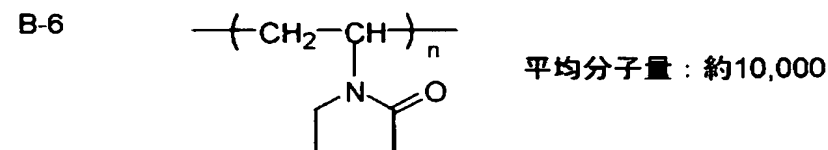
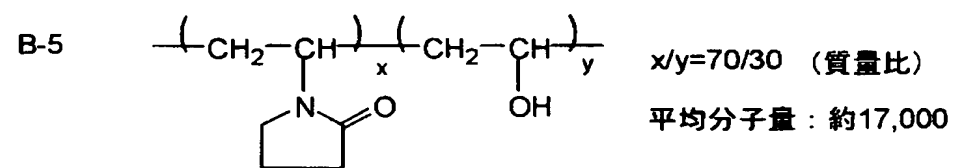
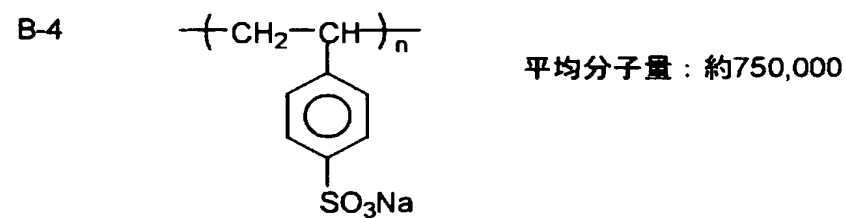
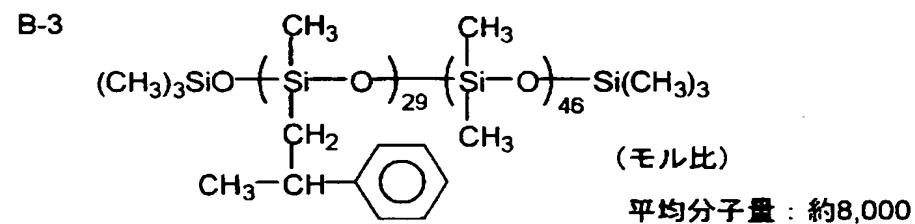
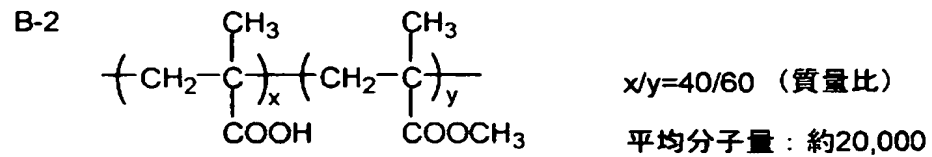
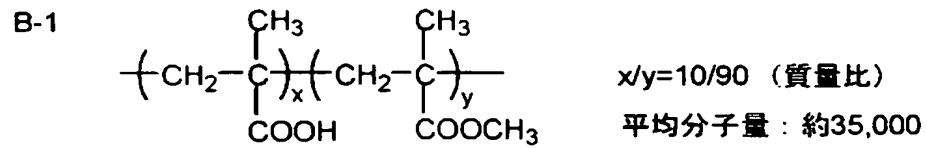


UV-4



【0220】

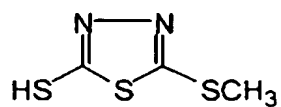
【化 2 1】



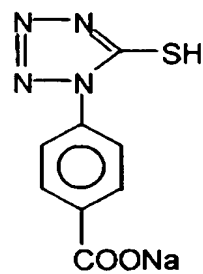
【0 2 2 1】

【化 22】

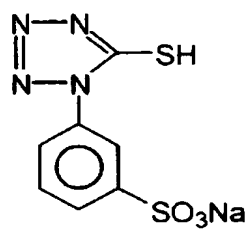
F-1



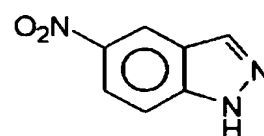
F-2



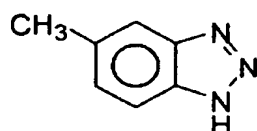
F-3



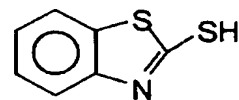
F-4



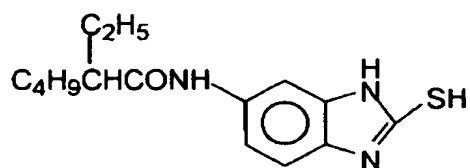
F-5



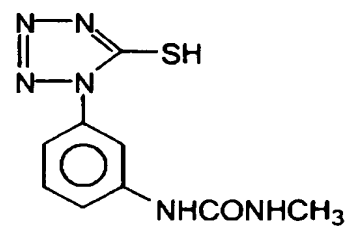
F-6



F-7



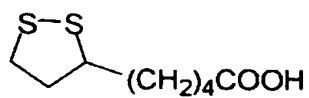
F-8



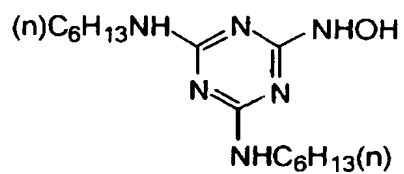
【0222】

【化 23】

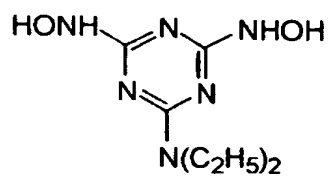
F-9



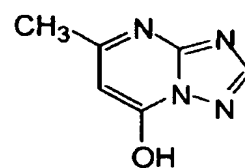
F-10



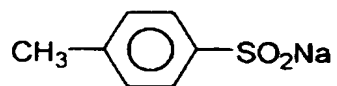
F-11



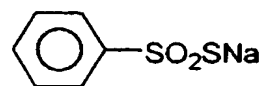
F-12



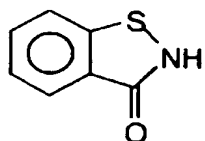
F-13



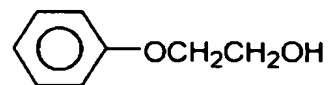
F-14



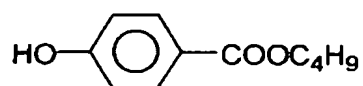
F-15



F-16

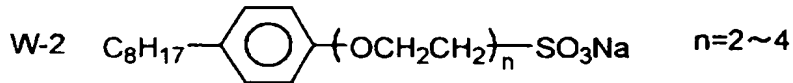
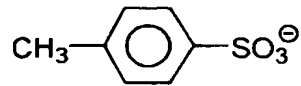
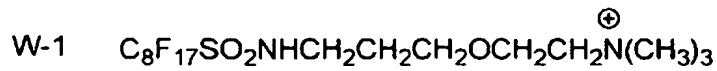


F-17

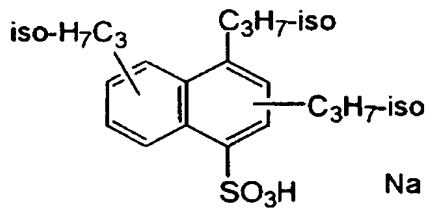


【0223】

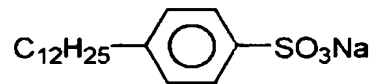
【化 2 4】



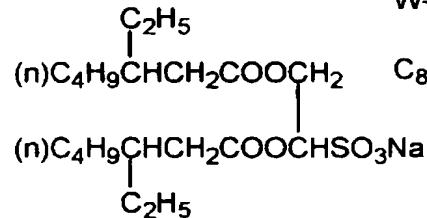
W-3



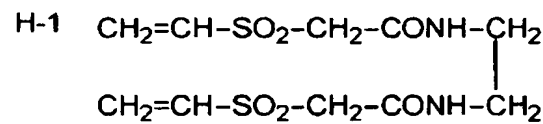
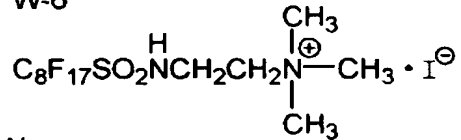
W-4



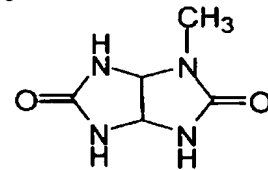
W-5



W-6



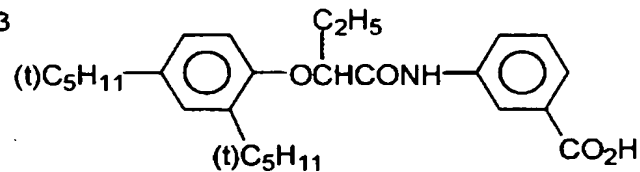
S-1



HBS-1 トリクレジルホスフェート

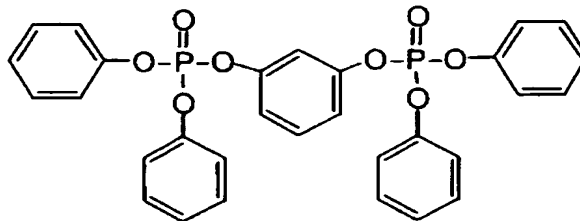
HBS-2 ジー n -ブチルフタレート

HBS-3



HBS-4 トリ (2-エチルヘキシル) ホスフェート

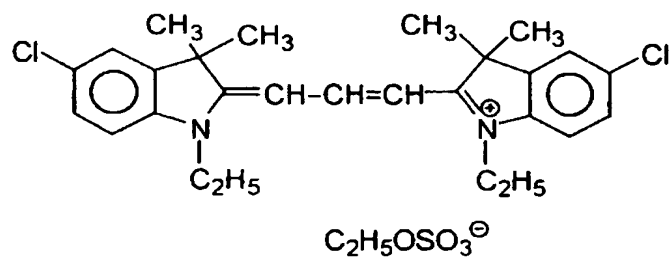
HBS-5



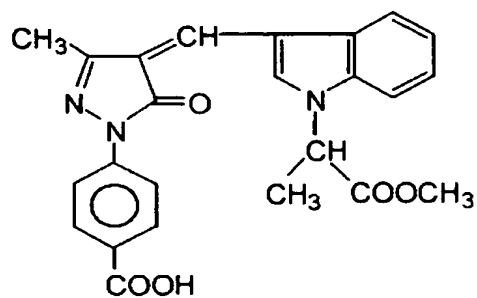
【 0 2 2 4】

【化 25】

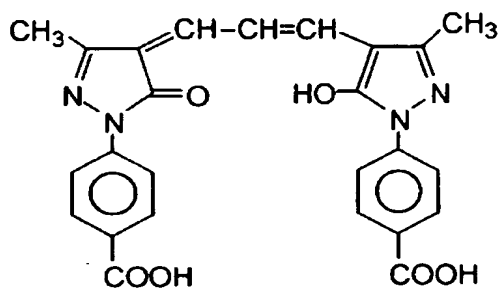
ExF-1



ExF-2



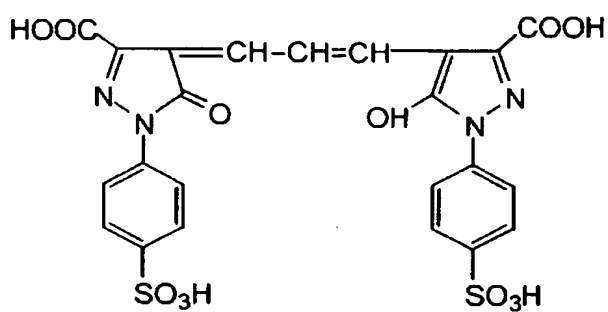
ExF-4



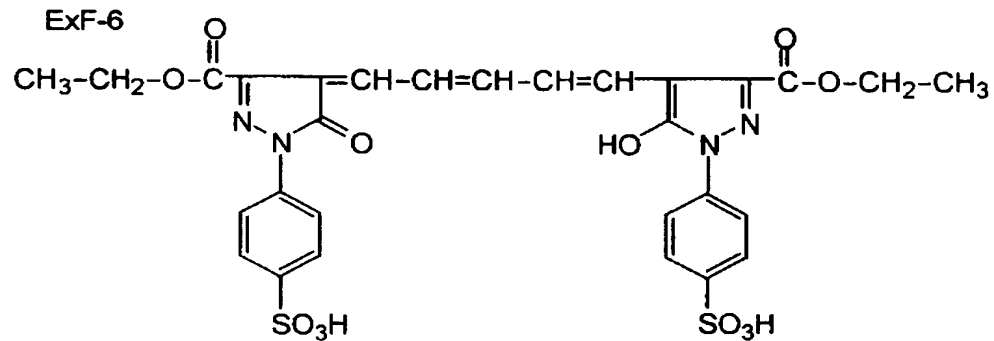
【0225】

【化 26】

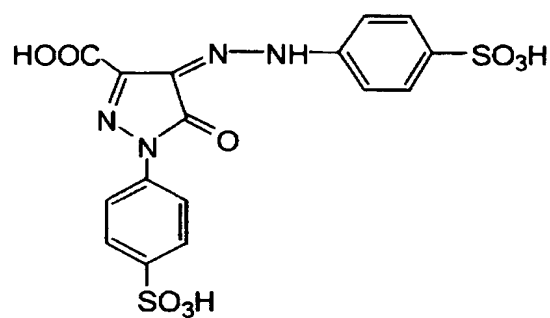
ExF-5



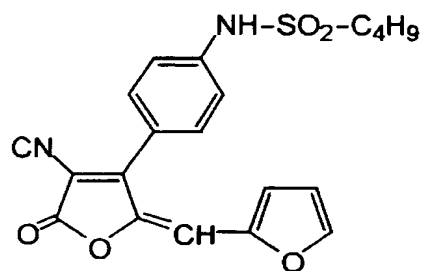
ExF-6



ExF-7



ExF-8



【0226】

第11層の乳剤Em-1を実施例1で調製した乳剤Em-2からEm-5に変更して、各々、試料302から試料305を作成した。

【0227】

これらの試料を40℃、相対湿度70%の条件下で14時間硬膜処理を施した。その後、富士フイルム（株）製ゼラチンフィルターSC-39（カットオフ波長が390nmである長波長光透過フィルター）と連続ウェッジを通して1/100秒間露光した。現像は富士写真フイルム社製自動現像機FP-360Bを用いて以下により行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出する様に改造を行った。このFP-360Bは発明協会公開技法94-4992号に記載の蒸発補正手段を搭載している。

【0228】

処理工程及び処理液組成を以下に示す。

（処理工程）

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分 5秒	37.8℃	20 mL	11.5 L
漂 白	50秒	38.0℃	5 mL	5 L
定着 (1)	50秒	38.0℃	—	5 L
定着 (2)	50秒	38.0℃	8 mL	5 L
水 洗	30秒	38.0℃	17 mL	3 L
安定 (1)	20秒	38.0℃	—	3 L
安定 (2)	20秒	38.0℃	15 mL	3 L
乾 燥	1分30秒	60.0℃		

*補充量は感光材料35mm幅1.1m当たり（24Ex. 1本相当）

【0229】

安定液及び定着液は（2）から（1）への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴（2）へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料35mm幅1.1m当たりそれぞれ2.5mL、2.0mL、2.0mLであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも6秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

上記処理機の開口面積は発色現像液で100cm²、漂白液で120cm²、そ

の他の処理液は約 100 cm²であった。

【0230】

以下に処理液の組成を示す。

(発色現像液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0	3.0
カテコール-3, 5-ジスルホン酸		
ジナトリウム	0.3	0.3
亜硫酸ナトリウム	3.9	5.3
炭酸カリウム	39.0	39.0
ジナトリウム-N, N-ビス (2-スル ホナートエチル) ヒドロキシルアミン	1.5	2.0
臭化カリウム	1.3	0.3
沃化カリウム	1.3 mg	—
4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン	0.05	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	3.3
2-メチル-4-[N-エチル-N- (β-ヒドロキシエチル) アミノ]		
アニリン硫酸塩	4.5	6.5
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.18

【0231】

(漂白液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二		
鉄アンモニウム-水塩	113	170
臭化アンモニウム	70	105
硝酸アンモニウム	14	21
コハク酸	34	51
マレイン酸	28	42

水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH [アンモニア水で調整]	4.6	4.0

【0232】

(定着 (1) タンク液)

上記漂白タンク液と下記定着タンク液の5対95 (容量比) 混合液

(pH 6.8)

【0233】

(定着 (2))	タンク液 (g)	補充液 (g)
チオ硫酸アンモニウム水溶液	240m L	720 m L
(750 g/L)		
イミダゾール	7	21
メタンチオスルホン酸アンモニウム	5	15
メタンスルフィン酸アンモニウム	10	30
エチレンジアミン四酢酸	13	39
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH [アンモニア水、酢酸で調整]	7.4	7.45

【0234】

(水洗水)

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂 (ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B) と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂 (同アンバーライトIR-400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/L以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/Lと硫酸ナトリウム150mg/Lを添加した。この液のpHは6.5~7.5の範囲にあった。

【0235】

(安定液)	タンク液、補充液共通	(単位 g)
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム		0.03
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル		0.2

(平均重合度10)

1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン・ナトリウム	0.10
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05
1, 2, 4-トリアゾール	1.3
1, 4-ビス(1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル) ピペラジン	0.75
水を加えて	1.0L
pH	8.5

【0236】

得られた結果を表5に示す。感度値はかぶり濃度+0.15の濃度で得た。

【0237】

【表5】

表 5

試料名	乳剤	カチオン性色素分散物	かぶり	感度
301(本発明)	Em-1	b-1	0.18	147
302(本発明)	Em-2	b-2	0.18	143
303(本発明)	Em-3	b-3	0.18	122
304(本発明)	Em-4	b-4	0.19	109
305(比較例)	Em-5	b-5	0.20	100

【0238】

表5から明らかなように、本発明の方法で製造した乳剤を用いることにより低かぶりで感度が高い感材を得ることができる。

【0239】

(実施例4)

実施例1の乳剤1の調製において、カチオン性増感色素の水系分散物b-1を添加する時のハロゲン化銀乳剤の銀量およびゼラチン量を変化させて乳剤501～505を調製した。得られた乳剤を冷蔵庫内で1ヶ月間保存した。その後、40℃でハロゲン化銀乳剤を溶解したところ、表6の結果が得られた。

【0240】

【表 6】

表 6

	銀量	ゼラチン量	結果
乳剤 501	160	100	増感色素の吸着量が 4%減少
乳剤 502	160	50	変化なし
乳剤 503	160	20	乳剤粒子の凝集が発生
乳剤 504	60	50	増感色素の吸着量が 3%減少
乳剤 505	30	50	増感色素の吸着量が 7%減少

【 0 2 4 1 】

表 6 の結果から明らかなように、カチオン性増感色素の水系分散物添加時におけるハロゲン化銀乳剤の銀量およびゼラチン量は、増感色素が多層吸着した乳剤の保存性に大きく影響する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 増感色素が多層吸着した高感度なハロゲン化銀写真乳剤を安定に製造できる方法を提供すること。

【解決手段】 ハロゲン化銀粒子表面上にカチオン性増感色素とアニオン性増感色素を用いて増感色素が多層吸着しているハロゲン化銀乳剤の製造方法において、該カチオン性増感色素が界面活性剤および／または有機溶媒を実質的に含有しない水系分散物の形態で添加されたことを特徴とするハロゲン化銀乳剤の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 6 5 4 8 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社